

# **DREIDIMENSIONALE CHARAKTERISIERUNG VON BETA-NUKLEIERTEN POLYPROPYLEN-ROHREN MIT BILDGEBUNGSVERFAHREN**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte  
**Dissertation**

vorgelegt von


**M. Sc. Tobias H. Schuster**

aus Fulda

|                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Referent:                   | Professor Dr. Matthias Rehahn |
| Korreferent:                | Professor Dr. Markus Busch    |
| Tag der Einreichung:        | 31. März 2014                 |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 07. Juli 2014                 |

Darmstadt 2014

**D 17**



Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Oktober 2010 bis November 2013 am Fraunhofer LBF (ehemals Deutsches Kunststoff-Institut, DKI) durchgeführt.

---

## **Danksagung**

---

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn für die Überlassung des interessanten Themas und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Ich danke insbesondere Herrn Dr. Robert Brüll für die hervorragende Betreuung, sein Vertrauen und die intensiven Diskussionen während der gesamten Promotionszeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Kollegen Herrn Karsten Rode für die stets fachliche Unterstützung und seine Anregungen bedanken.

Meinen Kollegen am Fraunhofer LBF (ehemals DKI), insbesondere Christel Hock, Subin Damodaran, Raquel Maria, Guru Geertz und Georgios Passas-Lagos, danke ich für die zahlreichen Tipps und die ständige Hilfsbereitschaft.


Herrn Dr. Frank Malz sei gedankt für die Durchführung von NMR-Messungen sowie Herrn Prabhu Kavimani Nagar, der sich die Zeit nahm, chromatographische Untersuchungen durchzuführen.

Ebenso zu Dank verpflichtet bin ich Frau Britta Gerets (SKZ – Das Kunststoff-Zentrum) für die enge Zusammenarbeit, Herstellung der Rohre sowie deren mechanische Charakterisierung und OIT-Messungen.

Für die Extraktion und chromatographische Bestimmung von Additiven möchte ich mich bei Frau Dr. Emmanuelle Brendlé (BASF Schweiz AG, Basel Additive Analytics) und Frau Rozenn Roche (Intertek Chemicals & Pharmaceuticals) bedanken.

Frau Dr. Ute Lange sei gedankt für ihr umfangreiches Korrekturlesen.

Großer Dank gilt auch meiner Familie und meiner Freundin Johanna Lange für die fortwährende Unterstützung und Motivation.



---

*Daher ist die Aufgabe nicht nur, zu sehen, was noch keiner gesehen hat, als auch bei dem, was jeder sieht, zu denken, was noch keiner gedacht hat.*

*Arthur Schopenhauer, deutscher Philosoph und Schriftsteller, 1788 – 1860*



---

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Form von AiF-Berichten, Postern, Publikationen und Vorträgen veröffentlicht.

AiF-Berichte:

***„Analyse des Verarbeitungseinflusses auf das Langzeitverhalten von Rohren aus Beta-nukleiertem Polypropylen mittels IR- und Polarisationsmikroskopie“***

gefördertes Vorhaben 16.470 N

***„Einfluss innerer Spannungen auf die Lebensdauervorhersage für Kunststoffrohre“***

gefördertes Vorhaben 15.806 N

Poster:

T. Schuster, K. Rode, S. Damodaran, R. Brüll, T. Macko

**“THREE DIMENSIONAL ORIENTATIONS BY FTIR- AND POLARISED LIGHT MICROSCOPY”**

21. World Forum on Advanced Polymers and Materials (Polychar 21): 11.-15. März 2013

KimDaeJung Convention Center, Gwangju, Korea

T. Schuster, K. Rode, S. Damodaran, R. Brüll, T. Macko

**“INFRARED MICROSCOPY: TOOL TO QUANTIFY ORIENTED ADDITIVES”**

Polyolefins Workshop 2013: 15.-19. Oktober 2013

Peking, China

---

---

Publikationen:

T. Schuster, K. Rode, R. Brüll, J. Heinemann, H. Haupt:

***"Spatially resolved monitoring of crystalline suprastructure and molecular orientation in  $\alpha$ - and  $\beta$ -nucleated polypropylene pipes using differential scanning calorimetry, infrared microscopy, and polarized light microscopy"***

Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130, 6, 4182-4190

T. Schuster, S. Damodaran, K. Rode, R. Brüll, B. Gerets, M. Wenzel, M. Bastian:

***"Quantification of highly oriented nucleating agent in PP-R by IR-microscopy, polarized light microscopy, differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy"***

Polymer, 2014, 55, 7, 1724–1736

Vorträge:

***"Imaging Techniques: Innovative Tools for Failure Analysis and Optimization of Formulations"***

Third International Multicomponent Polymer Conference (IMPC): 23-25 März 2012,

Kottayam, Kerala, India

***"Imaging Techniques: Innovative Tools for Polymer Characterization and Failure Analysis"***

European Corrosion Congress (Eurocorr): 1-5 September 2013,

Estoril, Portugal

---

## Inhaltsverzeichnis

---

|   |    |
|---|----|
| Abkürzungsverzeichnis   | IX |
| 1    Einleitung   | 1  |
| 1.1    Polypropylen   | 1  |
| 1.2    Abbaumechanismus von Polyolefinen  | 4  |
| 1.2.1    Abbau von Polypropylen   | 5  |
| 1.3    Additive in Polyolefinen   | 6  |
| 1.3.1    Antioxidantien   | 6  |
| 1.3.2    Nukleierungsmittel   | 9  |
| 1.4    Problemstellung und Zielsetzung  | 11 |
| 2    Methodische Grundlagen   | 13 |
| 2.1    Polarisationsmikroskopie   | 13 |
| 2.2    Infrarot-Mikroskopie   | 17 |
| 2.2.1    Quantifizierung  | 17 |
| 2.2.2    Orientierungsbestimmung  | 18 |
| 2.3    Dynamische Differenzkalorimetrie   | 21 |
| 2.4    Mechanische Prüfung  | 22 |
| 3    Ergebnisse und Diskussion  | 24 |
| 3.1    Charakterisierung von Rohren aus $\alpha$ - und $\beta$ -nukleiertem PP-H        | 24 |
| 3.1.1    Morphologische Charakterisierung   | 24 |
| 3.1.2    Korrelation der Untersuchungsmethoden  | 30 |
| 3.1.3    Bestimmung der Orientierung in drei Dimensionen                                | 34 |
| 3.1.4    Methodenanwendung auf weitere Probengeometrien                                 | 35 |
| 3.1.5    Fazit  | 39 |
| 3.2    Probenherstellung aus $\beta$ -nukleiertem PP-R                                  | 40 |
| 3.2.1    Einfluss der Nukleierungsmittelmenge   | 40 |
| 3.2.2    Verteilung des Nukleierungsmittels   | 42 |
| 3.2.3    Fazit  | 45 |
| 3.3    Einfluss der Schnittrichtung und Methodenentwicklung                             | 46 |
| 3.3.1    Orientierungsunabhängige Quantifizierung von Additiven und Kristallinitätsgrad | 50 |
| 3.3.2    Quantifizierung anisotroper Additive   | 51 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.3.3 | Kristallinitätsbestimmung mit $\mu$ FTIR   | 52  |
| 3.3.4 | Fazit  | 54  |
| 3.4   | Charakterisierung von Rohren aus un- und $\beta$ -nukleiertem PP-R im Ausgangszustand                                  | 56  |
| 3.4.1 | Morphologische Charakterisierung   | 56  |
| 3.4.2 | Additivbestimmung  | 65  |
| 3.4.3 | Fazit  | 74  |
| 3.5   | Charakterisierung von Rohren aus un- und $\beta$ -nukleiertem PP-R während der Alterung im Zeitstand-Innendruckversuch | 75  |
| 3.5.1 | Stabilisierung und Additivbestimmung   | 75  |
| 3.5.2 | Morphologische Charakterisierung   | 82  |
| 3.5.3 | Spannungs- Dehnungsverhalten   | 88  |
| 3.5.4 | Fazit  | 89  |
| 4     | Zusammenfassung und Schlussfolgerung   | 91  |
| 5     | Experimenteller Teil   | 94  |
| 5.1   | Analytische Geräte und Untersuchungsmethoden   | 94  |
| 5.1.1 | Polarisationsmikroskopie   | 94  |
| 5.1.2 | Infrarot-Mikroskopie   | 94  |
| 5.1.3 | Oxidations-Induktionszeit  | 97  |
| 5.1.4 | Dynamische Differenzkalorimetrie   | 97  |
| 5.1.5 | Größenausschlusschromatographie  | 99  |
| 5.1.6 | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie   | 99  |
| 5.1.7 | Magnetische Kernresonanzspektroskopie  | 99  |
| 5.2   | Material   | 100 |
| 5.3   | Probenherstellung  | 101 |
| 5.3.1 | Rohrextrusion  | 101 |
| 5.3.2 | Gepresste Platten  | 102 |
| 5.3.3 | Kleine Spritzgussstäbe   | 102 |
| 5.3.4 | Spritzgusszugstab  | 102 |
| 6     | Literaturverzeichnis   | 103 |

## Abkürzungsverzeichnis

### Physikalische Größen

|       |  |                                |
|-------|--|--------------------------------|
| $c_0$ | $2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | Lichtgeschwindigkeit im Vakuum |
| $h$   | $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  | Planck'sches Wirkungsquantum   |

### Physikalische Variablen

|                               |  |  |
|-------------------------------|--|--|
| $\alpha_{\bar{v}}$            | [°]  | Winkel relativ zur Hauptachse der Polymerkette |
| $\alpha_c, \beta_c, \gamma_c$ | [°]  | Winkel zwischen Kristallgitterachsen           |
| $\Gamma$                      | [m]  | Phasenverschiebung                             |
| $\delta$                      | [ppm]  | chemische Verschiebung                         |
| $\Delta$                      | [-]  | Differenz                                      |
| $\Delta G^*$                  | [J]  | kritische Keimbildungsarbeit                   |
| $\Delta G_{\eta}$             | [J]  | Aktivierungsenergie für Kettentransport        |
| $\Delta G_K$                  | [J]  | Kristallisationsenergie                        |
| $\Delta G_O$                  | [J]  | Oberflächenenergie                             |
| $\Delta H^0$                  | [J]  | Gesamtschmelzenthalpie                         |
| $\Delta H_{\alpha}^0$         | [J]  | Schmelzenthalpie der $\alpha$ -Modifikation    |
| $\Delta H_{\beta}^0$          | [J]  | Schmelzenthalpie der $\beta$ -Modifikation     |
| $\Delta H_{\alpha}$           | [J]  | gemessene Enthalpie der $\alpha$ -Modifikation |
| $\Delta H_{\beta}$            | [J]  | gemessene Enthalpie der $\beta$ -Modifikation  |
| $\varepsilon$                 | $[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ | molarer Extinktionskoeffizient                 |
| $\kappa$                      | [°]  | Hälfte des Aperturwinkels                      |
| $\theta$                      | [°]  | Winkel zwischen Polymerkette und z-Achse       |
| $\lambda$                     | [m]  | Wellenlänge                                    |
| $\mu$                         | $[\text{kg} \cdot \text{m}^2]$                         | Trägheitsmoment                                |



|                          |   |  |
|--------------------------|---|--|
| $\nu$                    | [Hz]                                      | Frequenz   |
| $\tilde{\nu}$            | [cm <sup>-1</sup> ]                       | Wellenzahl   |
| $\rho$                   | [g · cm <sup>-3</sup> ]                   | Kristalldichte   |
| $\Sigma A_{\tilde{\nu}}$ | [a.u.]                                    | Summenparameter  |
| $a_c, b_c, c_c$          | [m]                                       | Kristallgitterachsenlängen                             |
| $A$                      | [a.u.]                                    | Absorption   |
| $A_0$                    | [a.u.]                                    | Strukturfaktor   |
| $c$                      | [mol · L <sup>-1</sup> ]                  | Konzentration  |
| $c_p$                    | [ J · g <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ] | spezifische Wärmekapazität                             |
| $d$                      | [m]                                       | Schichtdicke   |
| $D$                      | [-]                                       | Dichroismus  |
| $D_0$                    | [-]                                       | Dichroismus einer vollständig gestreckten Polymerkette |
| $DI$                     | [-]                                       | Dispersitätsindex                                      |
| $E$                      | [J]                                       | Energieniveau  |
| $E_{\perp}$              | [-]                                       | elektrischer Feldvektor senkrecht zur z-Achse          |
| $E_{\parallel}$          | [-]                                       | elektrischer Feldvektor parallel zur z-Achse           |
| $f$                      | [-]                                       | Hermans'scher Orientierungsfaktor                      |
| $G$                      | [J]                                       | Gibbs-Energie  |
| $G_p$                    | [N · m <sup>2</sup> ]                     | Dehnverfestigungsmodul                                 |
| $G_{p,tech}$             | [N · m <sup>2</sup> ]                     | technischer Dehnverfestigungsmodul                     |
| $H$                      | [J]                                       | Enthalpie  |
| $I^*$                    | [m · s <sup>-1</sup> ]                    | Keimbildungsrate                                       |
| $I$                      | [J · s <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup> ]  | Intensität der Infrarot-Strahlung                      |
| $I_0$                    | [J · s <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup> ]  | Anfangsintensität der Infrarot-Strahlung               |

|             |   |                                   |
|-------------|---|-----------------------------------|
| $k$         | $[\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ | Wärmeleitfähigkeit                |
| $K_\alpha$  | [%]   | Anteil der $\alpha$ -Modifikation |
| $K_\beta$   | [%]   | Anteil der $\beta$ -Modifikation  |
| $m$         | [kg]  | Masse                             |
| $M$         | $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$  | Molmasse                          |
| $\bar{M}_n$ | $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$  | zahlenmittlere Molmasse           |
| $MFI$       | $[\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}]$                                  | Schmelzflussindex                 |
| $n$         | [-]   | Brechungsindex                    |
| $N$         | [-]   | Anzahl                            |
| $q$         | $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$   | Umwandlungswärme                  |
| $\dot{Q}$   | $[\text{J} \cdot \text{s}^{-1}]$  | Wärmefluss                        |
| $R$         | [m]   | Auflösung                         |
| $S$         | $[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$  | Entropie                          |
| $T$         | [K]   | Temperatur                        |
| $T_m$       | [°C]  | Schmelztemperatur                 |

#### Abkürzungen

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $\alpha, \beta, \gamma$ | Kristallmodifikationen von isotaktischem Polypropylen |
| $\mu\text{FTIR}$        | Infrarot-Mikroskopie                                  |
| a-PP                    | ataktisches Polypropylen                              |
| AO                      | Antioxidant   |
| $\text{cut}_\perp$      | orthogonaler Mikrotomschnitt                          |
| $\text{cut}_\parallel$  | paralleler Mikrotomschnitt                            |
| DSC                     | Dynamische Differenzkalorimetrie                      |

|                      |  |
|----------------------|--|
| GPC                  | Größenausschlusschromatographie  |
| HPLC                 | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie                                 |
| i-PP                 | isotaktisches Polypropylen   |
| I.D.                 | Innerer Durchmesser  |
| Irgafos 168          | Tris(2,4-tert.-butyl-phenyl)phosphit                                     |
| Irganox 1010         | Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) |
| Irganox 1330         | 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol    |
| L                    | Länge  |
| M <sup>+</sup>       | Metallion  |
| MD                   | Extrusionsrichtung (machine direction)                                   |
| ND                   | Senkrecht zu Extrusionsrichtung (normal direction)                       |
| NMR                  | Magnetische Kernresonanzspektroskopie                                    |
| NOL-Ring             | Rohrsegment mit definierter Kerbung                                      |
| NU-100               | N',N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalendicarboxamid                            |
| OIT                  | Oxidative-Induktionszeit   |
| PE                   | Polyethylen  |
| PLM                  | Polarisationsmikroskopie   |
| PP-H                 | Homopolypropylen   |
| PP-R                 | statistisches isotaktisches Poly(propylen-ethylen)-<br>Copolymer         |
| PP-R <sub>0</sub>    | Rohr aus unnukleiertem PP-R  |
| PP-R <sub>0,v2</sub> | Rohr aus unnukleiertem PP-R mit doppelter<br>Extrusionsgeschwindigkeit   |



|                        |   |
|------------------------|---|
| PP-R <sub>β</sub>      | Rohr aus β-nukleiertem PP-R   |
| PP-R <sub>β,v2</sub>   | Rohr aus β-nukleiertem PP-R mit doppelter Extrusionsgeschwindigkeit |
| PP-R <sub>Com</sub>    | gepresste Platte aus β-nukleiertem PP-R                             |
| PP-R <sub>Inj</sub>    | Zugstab aus β-nukleiertem PP-R                                      |
| PP-R <sub>NU-100</sub> | Compound von PP-R mit 0,1 Gew.-% NU-100                             |
| PP1-D63                | Rohr aus α-nukleiertem PP-H   |
| PP2-Com                | gepresste Platte aus β-nukleiertem PP-H                             |
| PP2-D63                | Rohr aus β-nukleiertem PP-H   |
| PP2-Inj                | Spritzgussplatte aus β-nukleiertem PP-H                             |
| R                      | Rest  |
| Σ                      | Summe   |
| s-PP                   | syndiotaktisches Polypropylen                                       |
| TD                     | orthogonal zur Extrusionsrichtung (transversal direction)           |
| x ,y und z             | Raumachsen  |
| $X_C^{DSC}$            | mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmte Kristallinität  |
| $X_C^{IR}$             | spektrale Kristallinität  |
| ZIV                    | Zeitstand-Innendruckversuch   |

---

## 1 Einleitung

---

„Was will denn der Mensch mit seinen Würstchen-Molekülen?“<sup>1</sup> So wurde einst über den Nobelpreisträger („for his discoveries in the field of macromolecular chemistry“, 1953) Hermann Staudinger gesprochen, bevor er erfolgreich die Existenz von Makromolekülen bewies. Zwar waren Makromoleküle bereits bekannt, allerdings war erst durch Staudingers Hartnäckigkeit der Zusammenschluss von Forschung und Technik der Polymere möglich [1].

Polyolefine stellen mit einem Anteil von 63 % und einer Weltjahresproduktion von 100 Mt die bei weitem bedeutendste synthetische Polymerklasse dar. Gegenüber „traditionellen“ Werkstoffen wie Metall oder Keramik zeigen Polyolefine vielfältige Vorzüge wie eine hohe chemische Resistenz, geringe thermische Leitfähigkeit, geringe Dichte, gute Verarbeitbarkeit sowie geringe Materialkosten. Durch enorme technologische Anstrengungen und sich daraus ergebende stetige Verbesserungen der makroskopischen Eigenschaften lösen sie auch viele Engineering Thermoplaste ab, gegenüber denen sie insbesondere durch ihr Preis-/Leistungsverhältnis konkurrenzfähig sind. Sie überzeugen durch eine nahezu grenzenlose Einsatzmöglichkeit, die von kurzlebigen Massenprodukten wie Einkaufstüten/Folien bis hin zu Hochleistungsbauteilen für die Automobilindustrie reicht [2]. Die makroskopischen Eigenschaften hängen direkt vom Polymerisationsprozess und den sich daraus ergebenden molekularen Parametern wie Molmassenverteilung, Zusammensetzung und Zusammensetzungsverteilung ab. Einen weiteren maßgeblichen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben morphologische Parameter wie Kristallinität, Polymorphismus und Orientierung, die in entscheidender Art vom Konfektionierungsprozess abhängen. Der Zusatz von Additiven ist eine wichtige Strategie diese Parameter sowie die Lebensdauer von Polyolefinprodukten maßzuschneidern.

### 1.1 Polypropylen

Polypropylen (PP) ist sowohl industriell als auch wissenschaftlich eines der bedeutendsten Polyolefine. Unter dem Oberbegriff PP versteht man im kommerziellen Sprachgebrauch sowohl das Homopolymer (PP-H) als auch Copolymere aus Propylen mit Ethylen oder 1-Olefinen. Letztere wiederum lassen sich in statistische Copolymere (PP-R) und so genannte schlagzäh

---

<sup>1</sup> Diskussionsbeitrag am Rande, 1935, im Großen Hörsaal der TU München, Ohrenzeuge Wilhelm Fresenius (damals 22 Jahre alt)

modifizierte PP einteilen, welche Blends aus PP mit olefinbasierten Elastomeren sind. Im Fall des PP-R werden üblicherweise geringe Mengen an Ethylen (0,1 - 5 Gew.-%) statistisch in die Polymerkette eingebaut. Weit verbreitet werden zur Herstellung von PP die von Ziegler und Natta entdeckten metallorganischen Katalysatoren verwendet [3]. Metallocen-Katalysatoren, deren Marktanteil bei der PP-Herstellung gegenwärtig ca. 10 % beträgt, gewinnen aufgrund der Möglichkeit, die Mikrostruktur und Molmassenverteilung gezielter zu steuern, zunehmend an Bedeutung [4]. Durch Verwendung der genannten Katalysatoren können die Stereochemie, die Molmasse und der Comonomereinbau in weiten Grenzen variiert werden. Je nach Anordnung der Methylgruppe in der Polymerkette unterscheidet man isotaktisches PP (i-PP), syndiotaktisches PP (s-PP) und ataktisches PP (a-PP). Während beim i-PP die Konfiguration der tertiären Kohlenstoffatome identisch ist, sind diese im s-PP alternierend konfiguriert. Im Falle des a-PP ist die Konfiguration der Stereozentren entlang der Polymerkette völlig regellos. Eine Übersicht der stereomeren Grenzfälle ist in Abbildung 1 dargestellt.

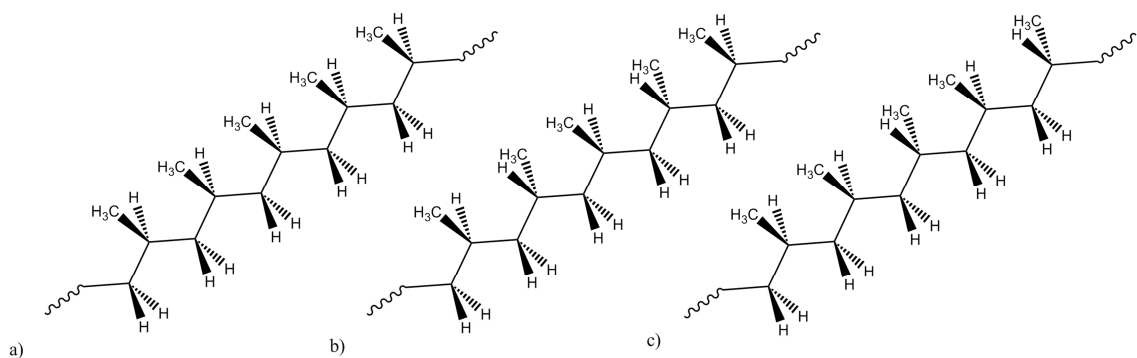


Abbildung 1: Konfiguration von PP a) isotaktisch, b) syndiotaktisch und c) ataktisch

Der Kristallinitätsgrad des PP hängt maßgeblich von der jeweiligen Konfiguration ab: Während a-PP vollkommen amorph ist, werden für i-PP und s-PP hohe Kristallisationsgrade erreicht. Das Rückgrat der Polymerkette von i-PP liegt nicht flach in einer Ebene, sondern bildet eine dreidimensionale Spirale mit einer  $3_1$  Helix. Folglich werden drei Monomereinheiten benötigt, um eine Windung zu bilden. Dabei sind aus energetischer Sicht links- und rechtsdrehende Helices gleichgestellt. Je gleichmäßiger die Helices angeordnet sind, desto höher liegt der Kristallisationsgrad. Mit zunehmendem Comonomeranteil bilden sich vermehrt Fehlstellen in den Helices, wodurch der Kristallinitätsgrad sinkt. Durch Abkühlen einer Schmelze kristallisiert nur ein Teil der Makromoleküle, während der verbleibende Teil amorph bleibt. Es bilden sich kristalline Strukturen, die radial aus einem Keimzentrum wachsen. Aus den gefalteten

Polymerketten entstehen Lamellen, die sphärolithische Überstrukturen bilden, wie in Abbildung 2 dargestellt.

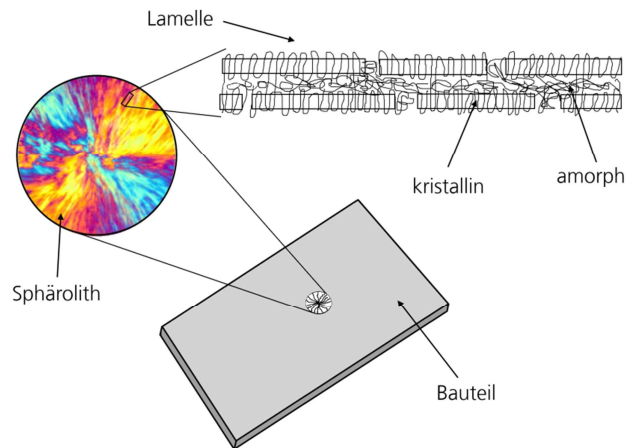


Abbildung 2: Strukturelle Beschaffenheit von i-PP

Abhängig von den Kristallisationsbedingungen kann i-PP in verschiedenen Elementarzellen kristallisieren und wird daher als polymorph bezeichnet [5, 6]. Für i-PP sind das  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Polymorph sowie eine smektische Phase bekannt [7].

Tabelle 1: Stoffdaten der i-PP-Modifikationen [8, 9]

| Modifikation | Gittertyp | Gitterkonstanten                                       |  | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] |
|--------------|-----------|--|--|-----------------------------|
|              |           | Winkel [°]   | Kanten [nm]                                      |                             |
| $\alpha$     | monoklin  | $\beta_c = 99,62$<br>$\alpha_c = \gamma_c = 90$        | $a_c = 0,666$<br>$b_c = 2,078$<br>$c_c = 0,6495$ | 0,940                       |
| $\beta$      | hexagonal | $\alpha_c = \beta_c = 90$<br>$\gamma_c = 120$          | $a_c = 1,908$<br>$c_c = 0,649$                   | 0,931                       |
| $\gamma$     | triklin   | $\alpha_c = 89$<br>$\beta_c = 99,6$<br>$\gamma_c = 99$ | $a_c = 0,654$<br>$b_c = 2,14$<br>$c_c = 0,650$   | 0,946                       |

Die thermodynamisch stabilste und damit häufigste ist die monokline  $\alpha$ -Struktur. Allerdings ist bei PP-H oft ein geringer Anteil an  $\beta$ -Kristallen enthalten. Dieser kann unter bestimmten Kristallisationsbedingungen, wie hoher Scherung der Schmelze und hohen Abkühlraten oder durch Einsatz von speziellen Nukleierungsmitteln, gezielt eingestellt werden [10].

## 1.2 Abbaumechanismus von Polyolefinen

Eine der häufigsten Ursachen für Materialversagen ist der oxidative Abbau der Polymerketten. Da der Mechanismus autokatalytisch ist, spricht man von Autoxidation. Dabei verläuft die Oxidation nach einer klassischen radikalischen Kettenreaktion. In Abbildung 3 ist der von Boland und Gee [11] postulierte Reaktionsverlauf dargestellt.

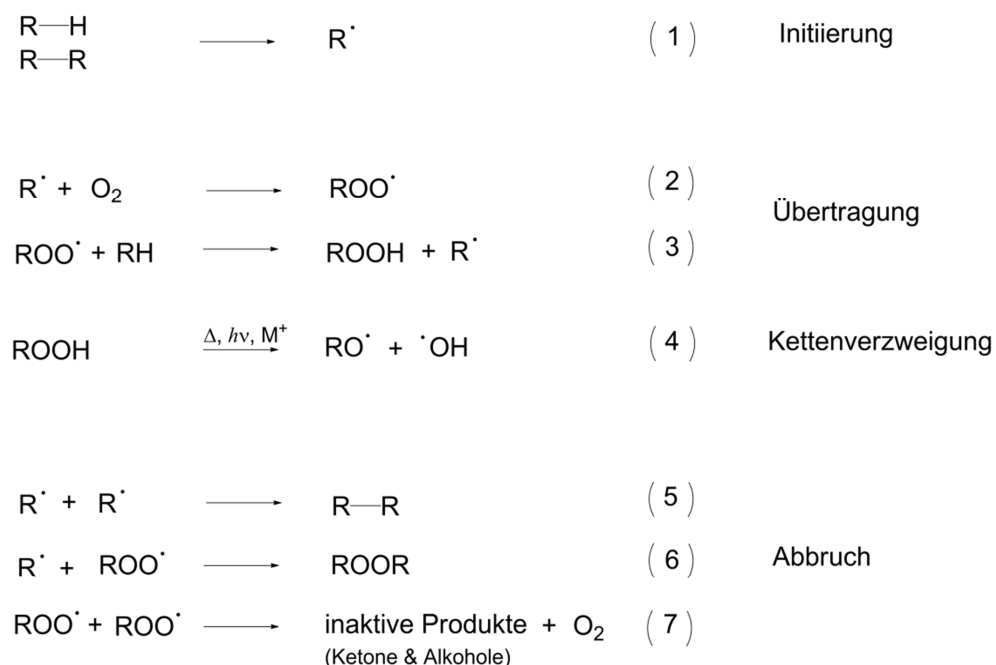


Abbildung 3: Vereinfachter Autoxidationsprozess von Polyolefinen [12]

Die initiale Radikalbildung der Polymerkette kann sowohl durch thermische und mechanische Einflüsse als auch durch Strahlung und Metallverunreinigungen eingeleitet werden [12]. Die gebildeten Alkylradikale gehen eine sehr schnelle Reaktion mit Sauerstoff ein, wodurch hoch reaktive Alkylperoxyradikale gebildet werden. Durch Übertragung eines Wasserstoffatoms aus der Polymerkette werden Hydroperoxide gebildet, die wiederum eine erneute Radikalbildung initiieren. Ein Abbruch der Kettenreaktion ist stark von den äußeren Bedingungen abhängig. Maßgeblich ist dabei die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff. Unter Ausschluss von Sauerstoff überwiegen Alkylradikale, was schließlich zu einer Vernetzung der Ketten führt. Dagegen

werden bei einem Überschuss an Sauerstoff Oxidationsprodukte wie Ketone oder Alkohole gebildet.

### 1.2.1 Abbau von Polypropylen

Obwohl der Abbau von PE und PP nach der gleichen Autoxidationsreaktion abläuft, zeigen sich doch wesentliche Unterschiede [12]. Die Bildung von Alkylperoxyradikalen und die weitere Radikalübertragung auf die Polymerkette verlaufen an tertiären Kohlenstoffatomen deutlich schneller als bei sekundären. Die Bildung von inaktiven Verbindungen, die zu einem Abbruch der Kettenreaktion führen, verläuft dagegen wesentlich langsamer.

Eine schematische Darstellung des Abbaumechanismus von PP ist in Abbildung 4 gezeigt.

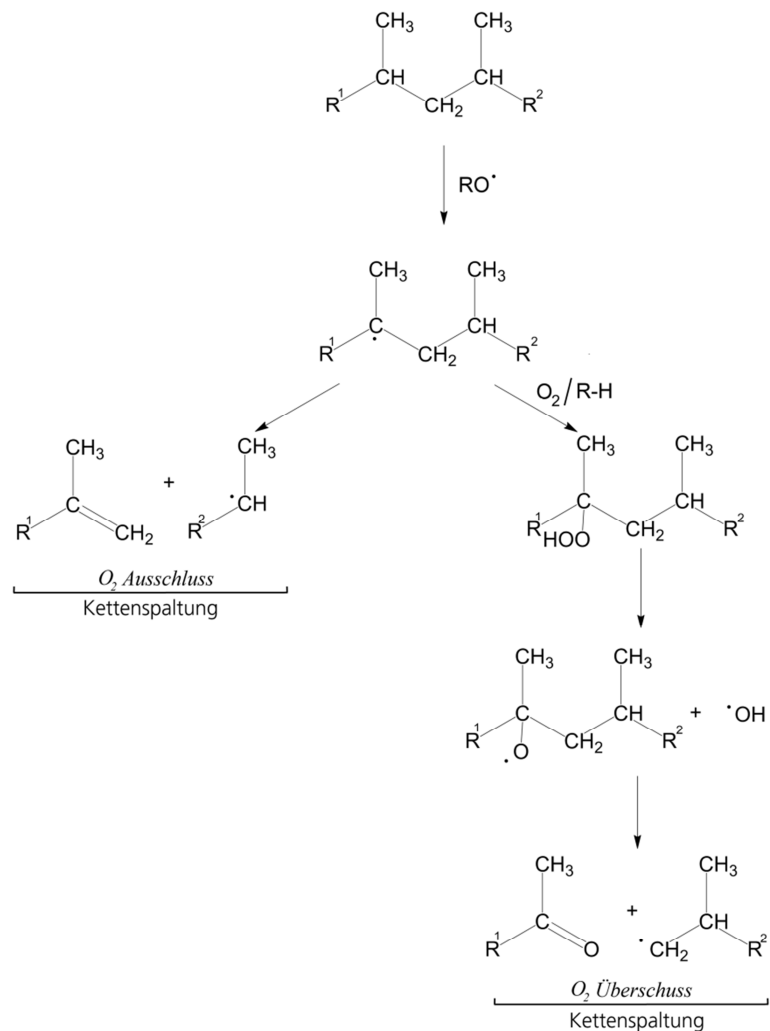


Abbildung 4: Abbaumechanismus von PP nach Al-Malaika [13]

---

Je nach Prozess kommt es bei der Verarbeitung von PP zu einem unterschiedlich stark ausgeprägten Molmassenabbau, der unabhängig von der Gegenwart von Sauerstoff ist. Hinzu kommt bei Anwesenheit von Sauerstoff eine vermehrte Bildung instabiler Alkylperoxyradikale, da bei PP sehr leicht eine intramolekulare Wasserstoffabstraktion abläuft. Hierdurch stehen wiederum vermehrte Initiatoren zur Verfügung um weitere Kettenreaktionen auszulösen.

### **1.3 Additive in Polyolefinen**

Polyolefine werden oft als „Verbrauchskunststoffe“ bezeichnet. Allerdings tragen sie diese Bezeichnung völlig zu Unrecht, da gerade PP und PE häufig in technisch anspruchsvollen Bereichen Anwendung finden. Mit Hilfe von Additiven können die Eigenschaften von Polyolefinen in größerem Umfang modifiziert werden, was zu einer Verbesserung der Material- und Langzeiteigenschaften führt.

Aufgrund der technischen Bedeutung steht für Polyolefine mittlerweile ein fast unerschöpfliches Repertoire an unterschiedlichen Additiven wie Pigmenten, Antioxidantien, Nukleierungs-, Gleit- und Klärmitteln zur Verfügung. Von besonderer Bedeutung sind vor allem Nukleierungsmittel und Antioxidantien, da sie einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die Dauerhaftigkeit eines Werkstoffs haben.

#### **1.3.1 Antioxidantien**

Durch Verwendung von Antioxidantien (AO) kann die Autoxidation von Polyolefinen erheblich verlangsamt werden. Kommerziell werden üblicherweise Mengen von 0,03 bis 0,3 Gew.-% eingesetzt [14]. AO werden aufgrund ihrer Funktionalität in primäre und sekundäre AO eingeteilt. Zu den primären Stabilisatoren (Wasserstoffdonatoren und Radikalfänger) gehören sterisch gehinderte phenolische AO, sterisch gehinderte Amine [15] und zweifach substituierte Amine [16]. Bei den sekundären AO (Hydroperoxid-Zersetzer) handelt es sich vor allem um aromatische phosphorbasierte Stabilisatoren und Ester der 3,3-Thiodipropionsäure [17].

##### **1.3.1.1 Primäre Antioxidantien**

Die Reaktion von Alkylperoxyradikalen mit Wasserstoff aus der Polymerkette ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Autoxidation. Sterisch gehinderte Phenole liefern leicht zugänglichen Wasserstoff, der mit Alkylperoxyradikalen relativ stabile Hydroperoxide bildet, so dass die Wasserstoffabstraktion aus anderen Polymerketten zurückgedrängt wird. Dies ist am Beispiel von Butylhydroxytoluol in Abbildung 5 veranschaulicht.

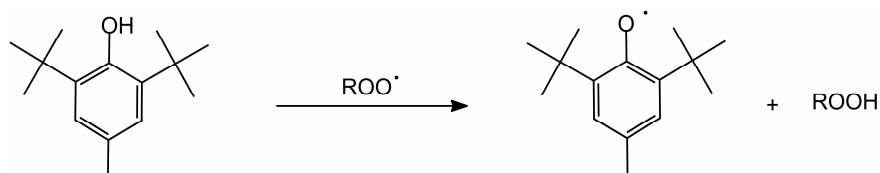


Abbildung 5: Reaktion von sterisch gehinderten Phenolen mit Alkylperoxyradikalen [18]

Das abgespaltene Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe inaktiviert freie Alkylperoxyradikale der Polymerkette. Die Oxidation von sterisch gehinderten Phenolen führt zu wesentlich reaktions-trägeren Phenoxyradikalen, da das freie Radikal über das Ringsystem delokalisiert ist [18, 19].

Zu den effektivsten primären Stabilisatoren gehören vor allem Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (Irganox 1010) und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol (Irganox 1330). Die hohe Symmetrie und die durch den tertiären Butylrest sterisch gehinderte Hydroxylgruppe machen diese Verbindungen besonders wirksam [20, 21]. Die Molekülstruktur von Irganox 1010 und 1330 ist in Abbildung 6 dargestellt.

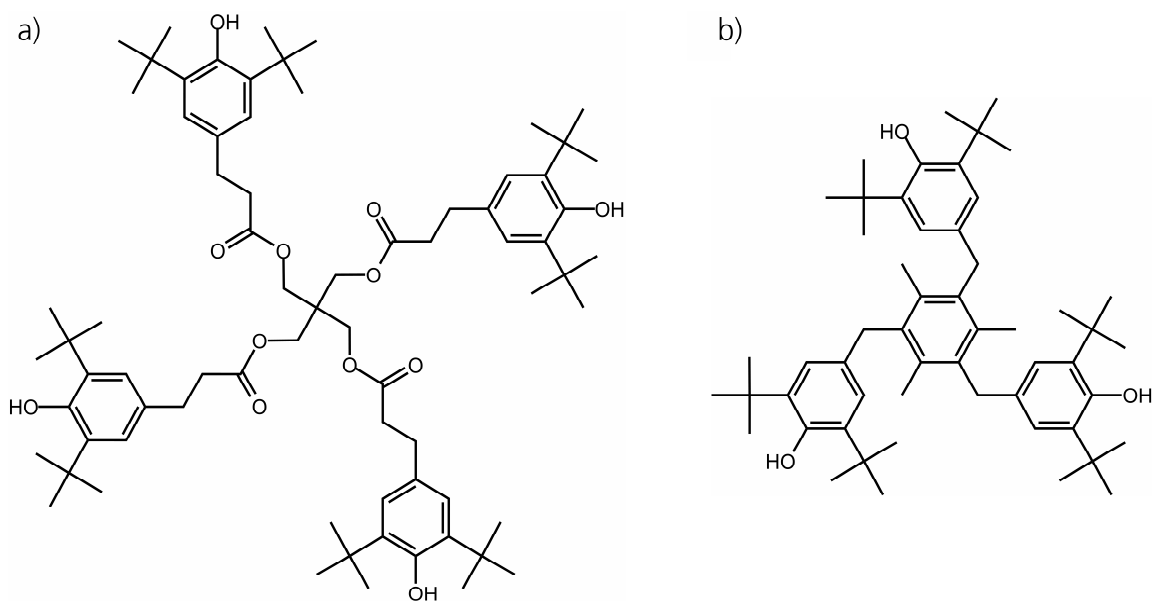


Abbildung 6: Molekülstruktur von a) Irganox 1010 und b) Irganox 1330

Allerdings können reaktive Radikale wie  $\text{RO}^\bullet$  und  $\text{HO}^\bullet$ , die bei hohen Temperaturen durch die homolytische Spaltung von Hydroperoxiden entstehen (Abbildung 3, Gleichung 4), nicht abgefangen werden. Daher werden zusätzliche Stabilisatoren benötigt, so genannte sekundäre AO oder Hydroperoxid-Zersetzer.



### 1.3.1.2 Sekundäre Antioxidantien

Zu den wichtigsten Vertretern der sekundären Stabilisatoren gehören sterisch gehinderte Phosphite, wie zum Beispiel Tris(2,4-tert-butyl-phenyl)phosphit, Irgafos 168 (Abbildung 7).

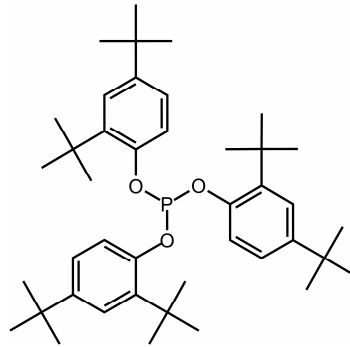


Abbildung 7: Molekülstruktur von Irgafos 168

Bei der Reaktion von Phosphit mit Hydroperoxid entsteht Alkohol, während das Phosphit zum Phosphat oxidiert wird. Phosphite können aber auch mit Alkylperoxy- und Alkoxyradikalen reagieren [22]. Eine schematische Darstellung der Reaktionen ist in Abbildung 8 gezeigt.

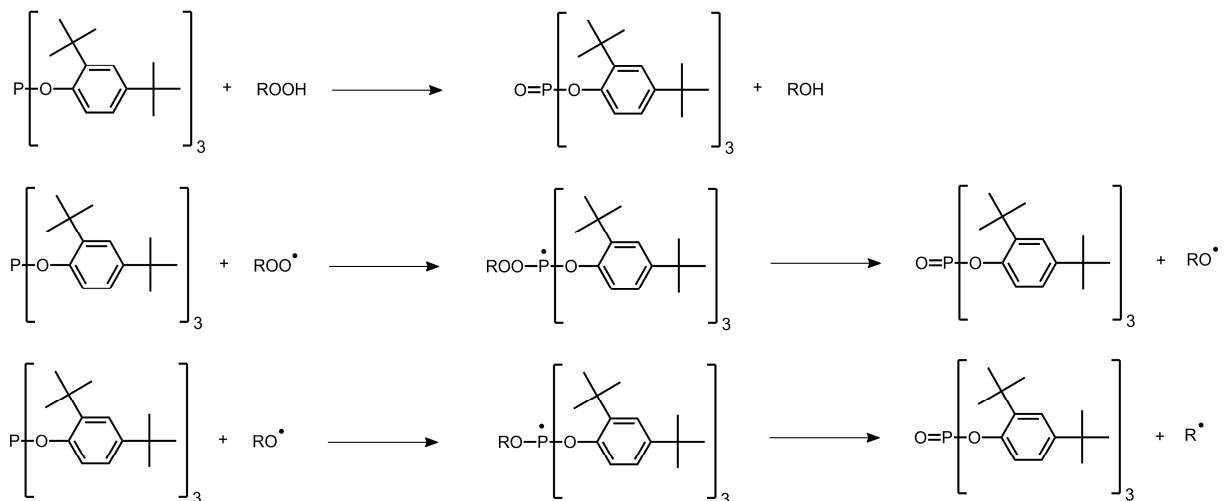


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Hydroperoxid-Zersetzung am Beispiel Irgafos 168 [17]

Phosphitische AO sind oberhalb von 150 °C aktiv und können daher als Verarbeitungsstabilisatoren eingesetzt werden. Während der Verarbeitung schützen sie das Polymer zwar gegen thermo-oxidativen Abbau, haben aber keine langfristige stabilisierende Wirkung wie primäre AO.

### 1.3.2 Nukleierungsmittel

Der Ursprung einer Kristallisation von teilkristallinen Polymeren ist stets eine Keimbildung während der Abkühlung der Schmelze. Dabei unterscheidet man zwischen homogener und heterogener Keimbildung. Eine homogene Keimbildung ergibt sich aufgrund von intramolekularen Wechselwirkungen aus einzelnen parallel angeordneten Kettensegmenten. Lagern sich dagegen einzelne Kettensegmente an fremde Objekte an, spricht man von heterogener Keimbildung.

Nur Keime einer Mindestgröße von 2-10 nm sind stabil. Ein stabiler Keim entsteht immer dann, wenn sich die Oberflächenenergie des Kristallits,  $\Delta G_O$ , und die Kristallisationsenergie der amorphen Schmelze,  $\Delta G_K$ , kompensieren [9]:

$$\Delta G = \Delta G_O - \Delta G_K = 0 \quad (1)$$

Ausgehend von der Gleichgewichtsthermodynamik gilt:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , mit der Enthalpie ( $H$ ) und der Entropie ( $S$ ).

Die Keimbildungsrate ( $I^*$ ) ist temperaturabhängig und wie folgt definiert [23]:

$$I^* = (NkT/q)^{-(\Delta G^* + \Delta G_n)/kT} \quad (2)$$

Hierbei ist  $\Delta G^*$  die kritische Keimbildungsarbeit,  $\Delta G_n$  die Aktivierungsenergie für den Kettentransport,  $k$  ist die Wärmeleitfähigkeit,  $q$  die Umwandlungswärme und  $N$  steht für die Anzahl kristallisierbarer Elemente.  $I^*$  kann demnach nur durch eine Absenkung der Temperatur erhöht werden. Da während der Herstellung eines Bauteils stets Temperaturgradienten über dem Querschnitt des Bauteils vorliegen, variiert auch  $I^*$  und damit der Kristallinitätsgrad und die Sphärolithgröße. Allerdings haben gerade diese beiden Parameter einen erheblichen Einfluss auf die Bauteileigenschaften. Um eine einheitlich hohe und gleichmäßige Keimbildung zu realisieren, werden Nukleierungsmittel eingesetzt [24], welche die Kristallisation gezielt steuern. Zum einen kann  $\Delta G_O$  und damit die Kristallisationstemperatur herabgesetzt werden und zum anderen können, vor allem bei PP, Proben mit hohem Anteil einer bevorzugten Modifikation erhalten werden. Der Effekt von Nukleierungsmittel auf die Sphärolithgröße ist in Abbildung 9 dargestellt.

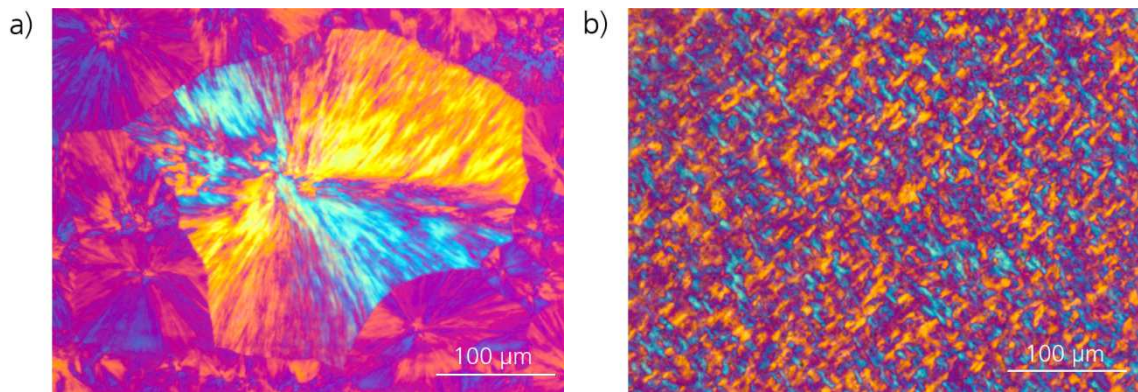


Abbildung 9: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von PP-H a) ohne und b) mit Nukleierungsmittel

Der Zusatz von Nukleierungsmittel ermöglicht eine enorme Reduzierung der Sphärolithgröße und damit eine gleichmäßigere Kristallisation [25]. Je nach gewünschter Kristallmodifikation werden unterschiedliche Nukleierungsmittel verwendet. Um bevorzugt die  $\alpha$ -Modifikation zu erhalten, werden vor allem Talkum [26], Sorbitolderivate [27] und Benzoate verwendet [23]. Als spezifische Nukleierungsmittel für die  $\beta$ -Modifikation sind ebenfalls zahlreiche Verbindungen bekannt. Eine Übersicht der einzelnen Nukleierungsmittel wurde kürzlich von Varga [28] erstellt. Die am häufigsten verwendeten  $\beta$ -Nukleierungsmittel sind  $\gamma$ -Chinacridon (Permanentrot E3B) [29-31], Calciumsalze von Pimelin- oder Suberinsäure [32, 33] sowie N',N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalendicarboxamid [34-50], bekannt als NU-100. Der kommerzielle Erfolg dieser Verbindungen lässt sich durch ihre leichte Produktion, ihre Feuchte- und Wärmeresistenz und einen niedrigen Preis begründen. Darüber hinaus liegen weit reichende Erfahrungen hinsichtlich einzusetzender Konzentration und Verarbeitung vor, welche es ermöglichen einen Anteil der  $\beta$ -Modifikation von bis zu 90 % zu erreichen [10].

---

## 1.4 Problemstellung und Zielsetzung

In den letzten Jahren hat das Interesse an  $\beta$ -nukleierten PP-R-Rohren erheblich zugenommen, da mit diesem Material eine deutlich höhere Kerbschlagzähigkeit gegenüber der  $\alpha$ -nukleierten Variante erzielt wird. Andererseits wurden während der Nutzung von  $\beta$ -nukleierten PP-R-Rohren jedoch vermehrt Schadensfälle vor Erreichen der gesetzlich vorgeschriebenen Mindestlebensdauer beobachtet. Da die zugrundeliegenden Versagensmechanismen sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein können, ist für eine Aufklärung der Schadensursachen sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Morphologie der Rohre zu betrachten. Dies erfordert insbesondere eine ortsauflösende analytische Herangehensweise.

Weit verbreitet erfolgt die Bestimmung des Stabilisatorgehalts von Polyolefincompounds durch einen chromatographischen Ansatz, welchem eine Abtrennung der Stabilisatoren von der Polymermatrix vorgeschaltet ist. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist oft eine breite Streuung der Messergebnisse, bedingt durch die schwer reproduzierbaren Ergebnisse der Extraktion und Aufbereitung [51]. Die alternativ mögliche Bestimmung der Oxidativen-Induktionszeit (OIT) als Maß für die Reststabilisierung lässt sich nur für Systeme mit phenolischen Stabilisatoren quantitativ einsetzen [52]. Beide Methoden haben per se keine örtliche Auflösung. Für die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens von Stabilisatoren in einer Polymermatrix ist eine hohe Ortsauflösung jedoch unabdingbar, welche im Falle Chromatographie-basierten Ansätzen und OIT lediglich in Grenzen durch eine definierte mechanische Probenahme erreicht werden kann [53, 54].

Ziel dieser Arbeit ist daher die Charakterisierung von  $\beta$ -nukleierten PP-Rohren, hinsichtlich der chemischen und morphologischen Parameter, mit bildgebenden Techniken wie der Infrarot- ( $\mu$ FTIR) und der Polarisationsmikroskopie (PLM).

$\mu$ FTIR wurde im Falle von  $\alpha$ -nukleierten PP-R-Rohren bereits erfolgreich zur orts aufgelösten Bestimmung von Kristallinitätsgrad und Additivgehalt eingesetzt [55-61]. Allerdings wurde bei diesen Untersuchungen die Orientierung des Polymers und der Additive stets außer Acht gelassen. Dies jedoch kann gerade bei Halbzeugen wie Rohren und Platten die Messergebnisse signifikant beeinflussen [49, 62, 63].

Daher sollen Methoden auf Basis der  $\mu$ FTIR entwickelt werden, welche eine orientierungs-unabhängige Quantifizierung des Kristallinitätsgrads des PP und von darin enthaltenen Additiven mit anisotropem Aspektverhältnis ermöglichen. Zur Verifizierung und Korrelation der Ergebnisse werden die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), die Hochleistungsflüssigkeitschromato-

---

graphie (HPLC) und die Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) eingesetzt. Mittels DSC können der Kristallinitätsgrad und das Polymorphenverhältnis quantifiziert werden, während die HPLC und NMR eine quantitative Bestimmung des Additivgehalts ermöglichen. Diese Methoden eignen sich besonders gut als Referenzmethoden, da ihre Ergebnisse nicht von der Orientierung der Probe abhängen.

Nach einer umfassenden Charakterisierung des Ausgangszustands der Rohre, werden diese gezielt im Zeitstand-Innendruckversuch gealtert. Ziel ist es, den thermo-oxidativen Alterungsprozess hinsichtlich Stabilisatorverlust, Kettenabbau und morphologischen Veränderungen zu analysieren.

---

## 2 Methodische Grundlagen

---

Das folgende Kapitel soll als Grundlage für das theoretische Verständnis der Untersuchungsmethoden dienen.

### 2.1 Polarisationsmikroskopie

Mit einem Polarisationsmikroskop (PLM) lassen sich morphologische Strukturen zwischen 0,5 und 1000  $\mu\text{m}$  analysieren. Kleinere Strukturen lassen sich aufgrund der beugungsbeschränkten optischen Auflösung ( $R$ ) höchstens qualitativ untersuchen.  $R$  setzt sich aus der Wellenlänge ( $\lambda$ ) und der Numerischen Apertur ( $NA$ ) zusammen und ist wie folgt definiert:

$$R = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (3)$$

Es gilt:

$$NA = n \cdot (\sin \kappa) \quad (4)$$

Die  $NA$  eines Objektivs ist ein Maß für die Fähigkeit Licht zu sammeln und damit feine Strukturen eines Objekts in einem festen Abstand aufgelöst darzustellen. Sie setzt sich aus dem Brechungsindex ( $n$ ) des Mediums zwischen Objektiv und Probe sowie  $\kappa$ , der Hälfte des Aperturwinkels (Abbildung 10), zusammen [64].



Abbildung 10: Objektiv zur Verdeutlichung der Numerischen Apertur  $NA$  [64]

Ein PLM unterscheidet sich von einem herkömmlichen Durchlichtmikroskop durch die Gegenwart eines Polarisators und Analysators als zusätzliche Filter. Natürliches Licht ist unpolarisiert, das heißt, die elektromagnetischen Wellen breiten sich ungerichtet aus. Linear polarisiertes Licht dagegen verfügt über eine definierte Schwingungsebene des elektrischen Feldes, die durch ihre

Ausbreitungs- und Schwingungsrichtung gekennzeichnet ist. Der Polarisator filtert Licht einer bestimmten Schwingungsebene (lineare Polarisation). Ein Polarisations-Dunkelfeld entsteht, wenn das linear-polarisierte Licht durch den Analysator komplett gesperrt wird, weil die Transmissionsrichtungen von Polarisator und Analysator senkrecht zueinander gewählt werden. Man spricht auch von gekreuzten Polarisatoren. Befindet sich ein Objekt mit anisotroper Kristallstruktur in Diagonalstellung zum Polarisator, wird das linearpolarisierte Licht, ausgehend vom Polarisator, im Untersuchungsobjekt in zwei Wellenzüge aufgespalten, bestehend aus einer ordentlichen und einer außerordentlichen Teilwelle. Dieses Verhalten kann anhand einer sphärischen Wellenfront, basierend auf dem Huygens'schen Prinzip, beschrieben werden. Dabei folgt lediglich die ordentliche Teilwelle dem Snellius'schen Brechungsgesetz und passiert mit konstantem Ausbreitungsvektor das Objekt. Die außerordentliche Teilwelle erfährt eine Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und damit eine Änderung von  $n$ . Folglich erfahren diese zwei Wellenzüge anschließend als Funktion der Doppelbrechung ( $\Delta n$ ) und der Dicke des Objektes ( $d$ ) einen Gangunterschied, die Phasenverschiebung ( $\Gamma$ ).  $\Delta n$  ist definiert als:

$$\Delta n = n_1 - n_2 \quad (5)$$

$n_1$  ist der Brechungsindex der außerordentlichen und  $n_2$  der der ordentlichen Teilwelle.  $\Gamma$  kann aus  $\Delta n$ ,  $\lambda$  und  $d$  ermittelt werden:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} d \cdot \Delta n \quad (6)$$

Wie bereits erwähnt, kann i-PP in verschiedenen Strukturen kristallisieren. Die zugrunde liegenden i-PP Kristalle sind zwar lichtmikroskopisch nicht erfassbar, dafür kann aber die wesentlich größere Überstruktur, die Sphärolithe, anhand von  $\Delta n$  sichtbar gemacht werden. In Bezug auf Gleichung (5), entspricht  $n_1$  dem Brechungsindex in radialer und  $n_2$  dem in tangentialer Richtung des Sphärolithen [65]. Daraus ergibt sich für optisch positive Sphärolithe  $n_1 > n_2$  und für negative  $n_1 < n_2$ . Da  $\Delta n$  von Sphärolithen nur sehr schwach ausgeprägt ist, wird ein Kompensatorplättchen ( $\lambda$ -Plättchen) verwendet, das bereits bei kleinsten Gangunterschieden einen intensiven Farbumschlag erzeugt. Das  $\lambda$ -Plättchen besteht im Wesentlichen aus einem dünnen optischen Mineral wie Selenit oder Quarz. Diese doppelbrechenden Materialien erzeugen eine Phasendifferenz von etwa 550 nm zwischen der ordentlichen und außerordentlichen Teilwelle. Des Weiteren ist zusätzlich die Schwingungsrichtung des Teilstrahls mit dem niedrigeren Brechungsindex angegeben [66]. Abbildung 11 veranschaulicht den Effekt des Quarzkristalls im  $\lambda$ -Plättchen auf weißes Licht zwischen gekreuzten Polarisatoren.

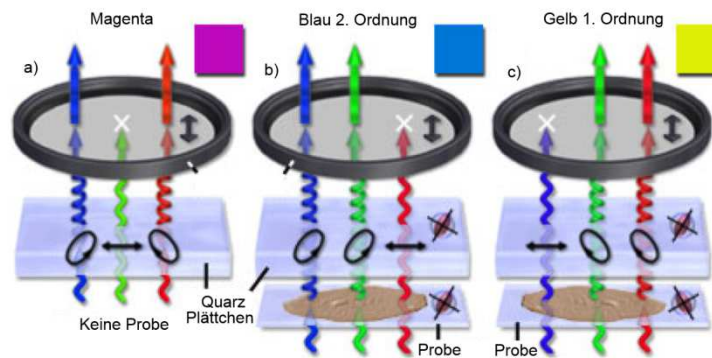


Abbildung 11: Funktionsweise eines  $\lambda$ -Plättchens anhand von polarisiertem weißem Licht, symbolisiert durch eine Kombination aus roten, grünen und blauen Lichtwellen (mit freundlicher Genehmigung von Michael W. Davidson) [67]

Ohne Probe in dem optischen Strahlengang (Abbildung 11a) induziert das  $\lambda$ -Plättchen einen elliptischen Polarisationsvektor zur roten und blauen Lichtwelle. Das grüne Licht bleibt dagegen linear polarisiert und wird vom Analysator absorbiert. Folglich erscheint das weiße Licht magentafarben. Befindet sich eine Probe im Strahlengang, erscheinen deren Flächen je nach Kristallorientierung unterschiedlich gefärbt. In Bereichen mit einer Phasenverschiebung zu höheren Wellenlängen spricht man von Additionslage (Abbildung 11b). Verringert sich dagegen die Phasenverschiebung, spricht man von Subtraktionslage (Abbildung 11c) [67].

Durch Einsatz des  $\lambda$ -Plättchens sind  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sphärolithe leicht zu unterscheiden, wie es in Abbildung 12 dargestellt ist.

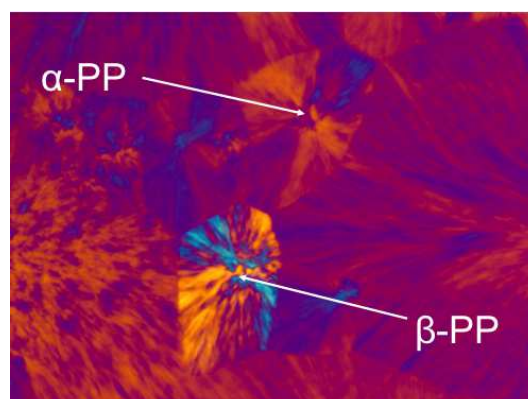


Abbildung 12: PLM Aufnahme von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sphärolithen mit Hilfe eines  $\lambda$ -Plättchens



---

Entscheidend ist dabei die Phasenverschiebung parallel zur optischen Achse des  $\lambda$ -Plättchens, die stets in Richtung des ersten und dritten Quadranten verläuft. Damit erzeugen die optisch negativen  $\beta$ -Sphärolithe im ersten und dritten Quadranten des Sphärolithen eine gelbe Farbe, und die optisch positiven  $\alpha$ -Sphärolithe im zweiten und vierten Quadranten [68, 69].

---

## 2.2 Infrarot-Mikroskopie

Die Infrarot-Mikroskopie ( $\mu$ FTIR) bietet die Möglichkeit, die räumliche Verteilung sowohl der chemischen Zusammensetzung als auch von morphologischen Parametern wie Kristallinitätsgrad und Orientierung der Polymerketten zu bestimmen. Die  $\mu$ FTIR-Untersuchung erfolgt mit Hilfe eines motorgetriebenen XY-Tisches, der es ermöglicht, die Probe entlang einer vorgegebenen Linie (Line-Scan) oder über ein ganzes Areal (Area-Map) abzurastern. Folglich erhält man zu jedem Messpunkt ein IR-Spektrum und kann dann aus den erhaltenen Datensätzen die Intensitätsverteilung einer interessierenden Bande darstellen. Die Messungen können im Modus der Transmission-, Reflektion- oder abgeschwächten Totalreflektion (ATR) durchgeführt werden.

Durch Wechselwirkung zwischen einem Molekül und der IR-Strahlung findet ein Übergang von einem Energieniveau ( $E_1$ ) zu einem anderen ( $E_2$ ) statt, wobei die Energiedifferenz als Photon der Frequenz ( $\nu$ ) aufgenommen wird. Die Energie der absorbierten Photonen ist wie folgt definiert:

$$E_1 - E_2 = h \cdot \nu \quad (7)$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ .

Eine für die IR-Spektroskopie wichtige Größe ist die Wellenzahl ( $\tilde{\nu}$ ), welche mit  $\nu$  und  $\lambda$  der Strahlung nach Gleichung (8) verknüpft ist:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c_0} = \frac{1}{\lambda} \quad (8)$$

### 2.2.1 Quantifizierung

Die IR-Spektroskopie kann sowohl in qualitativer Weise zur Identifizierung von Additiven als auch zu deren Quantifizierung verwendet werden, da die meisten Additive spezifische Banden im IR-Spektrum aufweisen.

Die Absorption ( $A$ ) lässt sich mit dem Quotienten aus der Anfangsintensität ( $I_0$ ) und der Intensität der durchgelassenen Strahlung ( $I$ ) beschreiben. Dabei nimmt die Intensität der Strahlung beim Durchtritt durch ein Medium nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz exponentiell ab:

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (9)$$

$\varepsilon$  ist hierbei der molare Extinktionskoeffizient,  $d$  ist die Schichtdicke und  $c$  die Konzentration.

---

$A$  ist somit linear proportional zu  $c$  und kann folglich zur Quantifizierung eines bestimmten Moleküls verwendet werden.

Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit ist die IR-Spektroskopie eine sehr wirkungsvolle Technik, um Additive zu quantifizieren. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass Ähnlichkeiten zwischen den Spektren von vergleichbaren Stabilisatoren oder Abbauprodukten sowie ihr geringer Gehalt in der Polymermatrix eine eindeutige qualitative Bestimmung erschweren.

Für eine Kalibrierung werden Mischungen des Polymers mit definierten Gehalten  $c$  des Additivs verwendet. Trägt man  $A$  in Abhängigkeit von  $c$  auf erhält man eine Gerade, sofern man im linearen Ansprechbereich des Detektors arbeitet.

### **2.2.2 Orientierungsbestimmung**

Die Beweglichkeit von Molekülen in Festkörpern ist stark eingeschränkt. Dadurch ist das Übergangsdipolmoment nicht mehr frei beweglich, wie es bei Flüssigkeiten oder Gasen der Fall wäre. Die Absorption der IR-Strahlung hängt von der Richtung des Übergangsdipolmoments und der Polarisierung des eingestrahlten elektrischen Feldvektors ab. Zeigt ein Material ein richtungsabhängiges Absorptionsverhalten bezüglich seiner räumlichen Achsen, spricht man von Dichroismus. Bei dichroitischen Materialien wie zum Beispiel verstreckten Polymeren hängt demnach die Absorption linear polarisierter IR-Strahlung von der Orientierung funktioneller Gruppen in der Polymermatrix ab [70].

Durch Verwendung eines selbst definierten orthogonalen Koordinatensystems (Abbildung 13) mit den Achsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  ( $z$ -Achse stellt die Streckrichtung dar) kann eine mittlere Orientierungsrichtung der Polymerketten berechnet werden [71]. Die Polymerkette ist in einem Winkel  $\theta$  zur  $z$ -Achse orientiert. Des Weiteren befindet sich das absorbierende Trägheitsmoment ( $\mu$ ) mit dem Winkel  $\alpha_{\bar{\nu}}$  relativ zur Kettenhauptachse ( $r$ ).

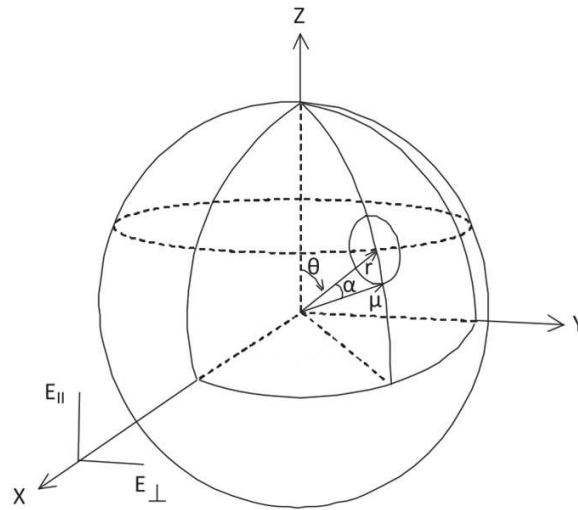


Abbildung 13: Orthogonales Koordinatensystem mit z-Achse als Streckrichtung [60]

Im Fall von Polymeren, die uniaxial in z-Richtung gestreckt sind, wird die Probe mit polarisierter IR-Strahlung entlang der x-Achse untersucht. Dabei wird die Absorption der polarisierten Strahlung mit einem elektrischen Feldvektor senkrecht ( $E_{\perp}$ ) und parallel ( $E_{\parallel}$ ) zur z-Achse gemessen [60].

Stimmt die Schwingungsrichtung des elektrischen Feldvektors der Strahlung mit der Achse des Übergangsdipolmoments der absorbierenden Gruppe überein, wird Licht absorbiert. In Abbildung 14 sind IR-Spektren eines verestreckten i-PP, aufgenommen mit parallel und orthogonal zur Streckrichtung polarisierter IR-Strahlung, dargestellt.

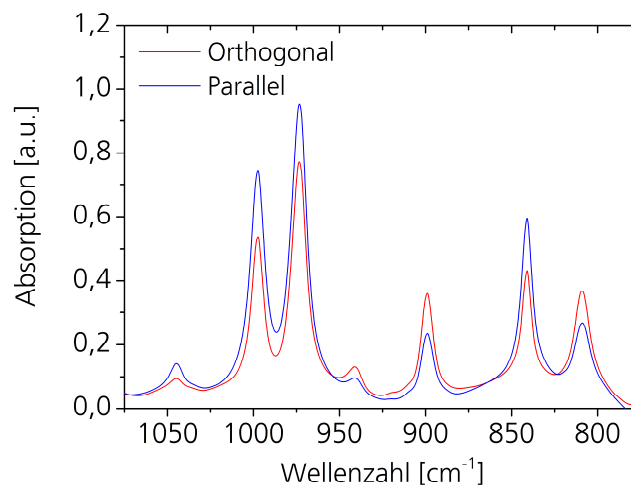


Abbildung 14: IR-Spektrum eines verestreckten i-PP mit linear polarisierter IR-Strahlung parallel und orthogonal zur Streckrichtung

Aus den Absorptionen an einer bestimmten Wellenzahl parallel ( $A_{\parallel}$ ) beziehungsweise orthogonal ( $A_{\perp}$ ) zur Orientierungsrichtung ergibt sich der Dichroismus ( $D$ ):

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (10)$$

Die Orientierung ( $f$ ) kann mit Fraser's Gleichung beschrieben werden. Diese Funktion setzt sich aus  $D$ ,  $f$  und dem Winkel  $\alpha_{\bar{v}}$  zusammen.  $f$  ist wie folgt definiert [72]:

$$f = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{D_0+2}{D_0-1} \quad (11)$$

$D_0$  ist der Dichroismus einer vollständig gestreckten Polymerkette und ist über Gleichung (12) mit  $\alpha_{\bar{v}}$  verknüpft:

$$D_0 = 2 \cdot \cot^2 \alpha_{\bar{v}} \quad (12)$$

Ist  $\alpha_{\bar{v}}$  bekannt, kann mit den Absorptionen  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$  die Orientierung der Polymerketten bestimmt werden. Als Grenzwerte ergeben sich 1 für vollständig parallel und -0,5 für vollständig orthogonal orientierte Polymerketten.

Mit der Fraser-Gleichung können allerdings nur Orientierungen mit bekannter Streckrichtung bestimmt werden.

Eine weitere Funktion zur Orientierungsbestimmung, basierend auf einer  $P_2$ -Legendre Funktion, wurde von Hermans [73] ermittelt. Die Hermans'sche Orientierungsfunktion ist in Gleichung (13) dargestellt:

$$f = \frac{3 \cdot \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (13)$$

Hierbei beschreibt  $\theta$  den Winkel zwischen Streckachse und  $\mu$  der Polymerkettenachse.

Analog ergibt sich durch Umformung von Gleichung (11) für die IR-Spektroskopie Gleichung (14).

$$f = \frac{3 \cdot \left\langle \frac{A_{\parallel}}{A_{\parallel} + 2 \cdot A_{\perp}} \right\rangle - 1}{2} \cdot \frac{D_0 + 2}{D_0 - 1} \quad (14)$$

Da Fraser nur die zwei Absorptionsparameter  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$  verwendet, muss der Term  $2 \cdot A_{\perp}$  aus Gleichung (14) entsprechend der zwei eigenständigen Raumachsen  $A_{\perp,1} + A_{\perp,2}$  erweitert werden.

---

Durch Kombination der Fraser-Gleichung mit einer  $P_2$ -Legendre Funktion ist es möglich, mittels  $\mu$ FTIR unter linear polarisierter IR-Strahlung die orts aufgelöste dreidimensionale Orientierung bezüglich vordefinierter Bauteilachsen zu bestimmen [60].

### 2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist ein etabliertes Verfahren zur Charakterisierung der thermischen Eigenschaften von Werkstoffen. Als relevante Größe gilt die Enthalpieänderung ( $\Delta H$ ), die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung unter konstantem Druck stattfindet. Sie ist wie folgt definiert:

$$\Delta H = \int c_p \cdot \Delta T \quad (15)$$

$c_p$  ist die spezifische Wärmekapazität, die angibt wie viel Energie aufgewendet werden muss, um 1 g eines Stoffes um 1 °C bei konstantem Druck zu erwärmen [52].

Da  $c_p$  nur schwer ermittelbar ist, wird  $\Delta H$  als abweichender Verlauf des Wärmeflusses ( $\dot{Q}$ ) von der Basislinie gemessen.

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad (16)$$

Aus der Messkurve können die Schmelz-, Kristallisations- und Glasübergangstemperatur bestimmt werden [74]. Da sich die Schmelzpunkte verschiedener Kristallmodifikationen unterscheiden, ermöglicht die thermische Analyse von i-PP die Unterscheidung und Quantifizierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation sowie die Bestimmung des Kristallinitätsgrads [75].

Eine weitere Anwendung der DSC ist die Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (OIT). Die OIT ist ein Maß für den Stabilisierungszustand und die thermo-oxidative Stabilität von Polyolefinen. Zu deren Bestimmung wird die Probe wie bei einer klassischen DSC-Messung mit einer konstanten Aufheizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre auf die Prüftemperatur oberhalb des Schmelzbereichs der Probe gebracht. Nach einer isothermen Haltephase wird das Spülgas auf Luft umgeschaltet und die Zeitmessung für die OIT beginnt. Der Beginn einer Oxidationsreaktion des Polymers resultiert in einem starken Anstieg der Enthalpie und kann durch Extrapolation zur Basislinie bestimmt werden. Die Aussagekraft der OIT-Messungen ist immer von der Art der eingesetzten Additive abhängig. So sind phenolische Langzeitstabilisatoren gut charakterisierbar, und es existiert im Falle einer binären Kombination aus Polyolefinen und einem phenolischen AO eine direkte Proportionalität zwischen der OIT und dem Gehalt des Stabilisators [52, 58].

## 2.4 Mechanische Prüfung

Zur mechanischen Charakterisierung von Rohren kann unter anderem das Spannungsdehnungsverhalten untersucht werden. Bei im Zeitstand-Innendruckversuch gealterten Rohren erweist sich die Probenpräparation der teilversprödeten Rohrsegmente mittels Stanzen als kritisch. Daher können alternativ so genannte NOL-Ring-Probekörper verwendet werden [76], die nachfolgend dargestellt sind (Abbildung 15).

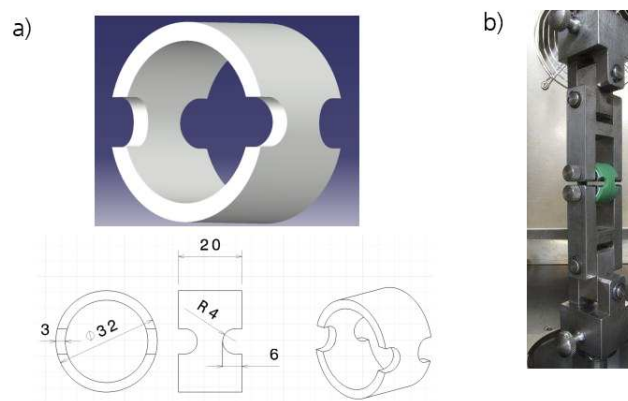


Abbildung 15: a) Probekörpergeometrie und b) Prüfaufbau bei Zugversuchen an NOL-Ring-Probekörpern

Zur Herstellung der NOL-Ring-Probekörper werden zunächst mit Hilfe eines Rohrschneiders 20 mm breite Rohrsegmente erzeugt. Vorteilhaft ist bei dieser Vorgehensweise die geringe mechanische und thermische Beanspruchung. Die gegenüberliegenden Verjüngungen werden anschließend eingefräst, wobei Drehzahl und Vorschubgeschwindigkeit so gewählt werden, dass der (alterungsbedingte) Materialzustand nicht durch die Probenpräparation verfälscht wird. Die Einspannung und damit auch Krafteinleitung erfolgt mit Hilfe von zwei innenliegenden Halbschalen (wie in ASTM D 2290 beschrieben), die über eine Bolzenhalterung mit den Traversen der Zugprüfmaschine verbunden sind.

Geeignete Prüfparameter führen auch im gealterten Zustand qualitativ zu einem Materialverhalten wie nachfolgend in Abbildung 16 dargestellt.

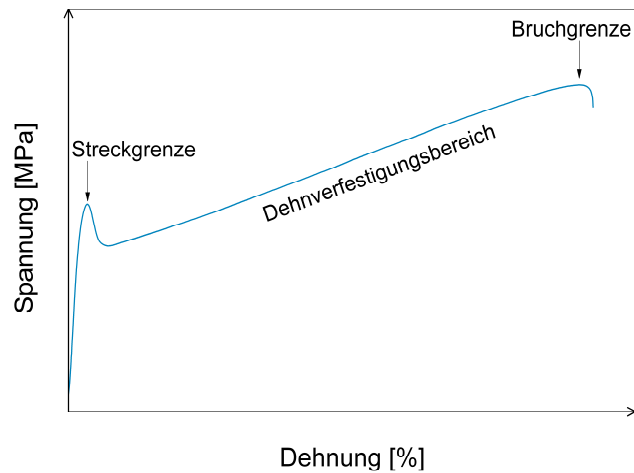


Abbildung 16: Spannungs-Dehnungsverhalten bei Zugversuchen an NOL-Ring-Probekörpern

Anhand der Dehnkurve können die Streck- (Streckspannung und -dehnung) und Bruchgrenze (Bruchspannung und -dehnung) quantitativ ermittelt werden. Darüber hinaus kann die Steigung im linearen Bereich vor der Bruchgrenze ausgewertet werden. In Anlehnung an das Vorgehen zur Bestimmung des so genannten Dehnverfestigungsmoduls ( $G_p$ ) wird dazu zunächst die Spannung ( $\sigma$ ) über dem Verstreckgrad aufgetragen. Der ermittelte Modul, der per Definition der Steigung im linearen Bereich der Spannungs-Verstreckgrad-Kurve entspricht, wird daher als technischer Dehnverfestigungsmodul ( $G_{p,tech}$ ) bezeichnet. Es wird davon ausgegangen, dass  $G_{p,tech}$ , analog zu  $G_p$ , die Zähigkeit des Werkstoffs charakterisiert.



---

## 3 Ergebnisse und Diskussion

---

### 3.1 Charakterisierung von Rohren aus $\alpha$ - und $\beta$ -nukleiertem PP-H

Im folgenden Kapitel werden kommerziell erhältliche Rohre aus  $\alpha$ - (PP1-D63) und  $\beta$ -nukleiertem PP-H (PP2-D63) hinsichtlich der molekularen Orientierung sowie der Kristallinitäts- und Polymorphenverteilung in der Wandung untersucht.

#### 3.1.1 Morphologische Charakterisierung

In Abbildung 17 sind die PLM-Aufnahmen der zur Extrusionsrichtung orthogonalen ( $\text{cut}_{\perp}$ ) und parallelen ( $\text{cut}_{\parallel}$ ) Mikrotomschnitte von PP1-D63 und PP2-D63 dargestellt. Wie bereits erwähnt unterscheiden sich die beiden PP-Proben aufgrund der unterschiedlichen Nukleierung hinsichtlich  $\Delta n$  und damit in der Helligkeit der PLM-Aufnahmen. Darüber hinaus wurden auch Unterschiede in Abhängigkeit von der Schnittrichtung beobachtet.

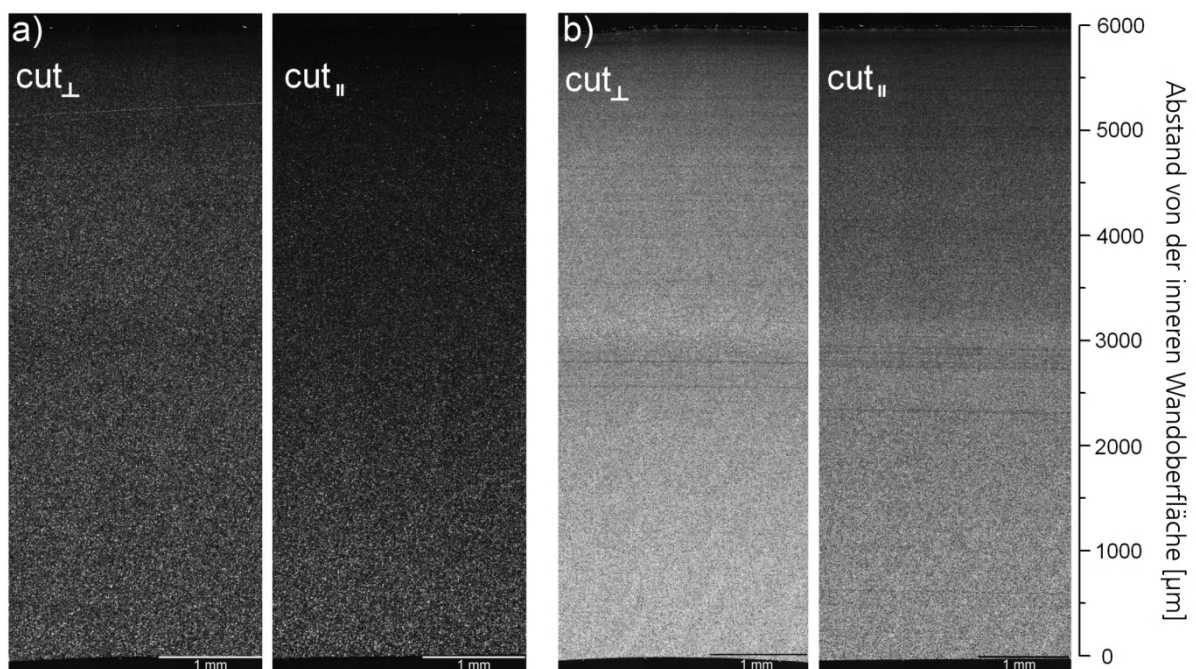


Abbildung 17: PLM-Aufnahmen von orthogonal zueinander stehenden Mikrotomschnitten von  
a) PP1-D63 und b) PP2-D63

Für eine quantitative Beurteilung der Helligkeitsverhältnisse wurden die in Abbildung 18 gezeigten Histogramme erstellt.

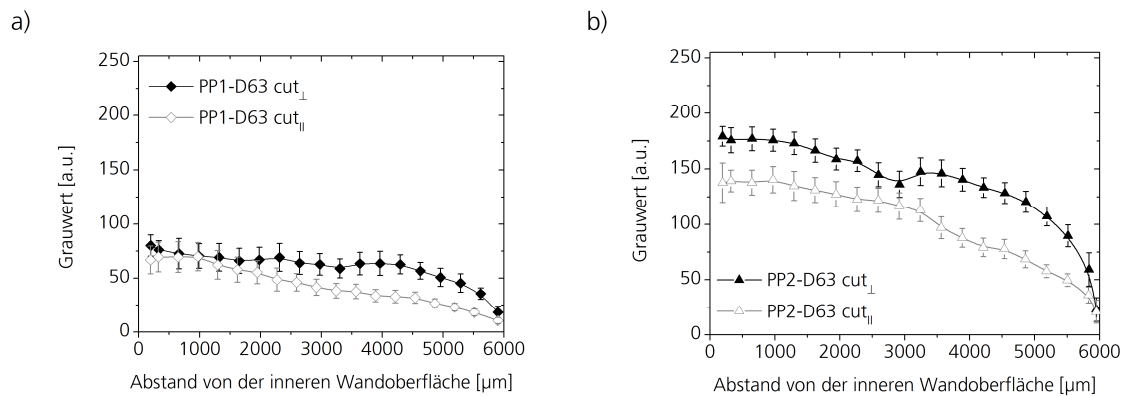


Abbildung 18: Histogramme der PLM-Aufnahmen aus Abbildung 17 von a) PP1-D63 und b) PP2-D63.

PP1-D63 zeigt lediglich in der äußeren Hälfte der Wandung Unterschiede. Während für  $\text{cut}_{\parallel}$  die Helligkeit kontinuierlich von der Innen- zur Außenseite abfällt, bleibt sie bei  $\text{cut}_{\perp}$  über einen weiten Bereich nahezu konstant mit einem Abfall an der Wandungsaußenseite. PP2-D63 weist dagegen zwei gänzlich unterschiedliche Helligkeitsprofile auf. Ein direkter Vergleich der beiden Rohrtypen zeigt, dass die wesentlichen Helligkeitsunterschiede im äußeren Bereich der Rohre auftreten. Eine mögliche Erklärung hierfür könnten unterschiedliche Scher- und Abkühlungsbedingungen während der Herstellung und daraus folgende Orientierungen der Polymerketten sein. Außerdem bilden sich in Abhängigkeit der Nukleierung Unterschiede in der Kristallinitäts- und Polymorphenverteilung aus. Mit einem  $\lambda$ -Plättchen lässt sich das optische Vorzeichen von  $\Delta n$  bestimmen. Dies ermöglicht eine genaue Identifizierung von Sphärolithen hinsichtlich ihrer Art und Größe. In Abbildung 19 sind PLM-Ausschnitte unmittelbar an der Wandungsinnenseite der beiden Rohrtypen dargestellt.

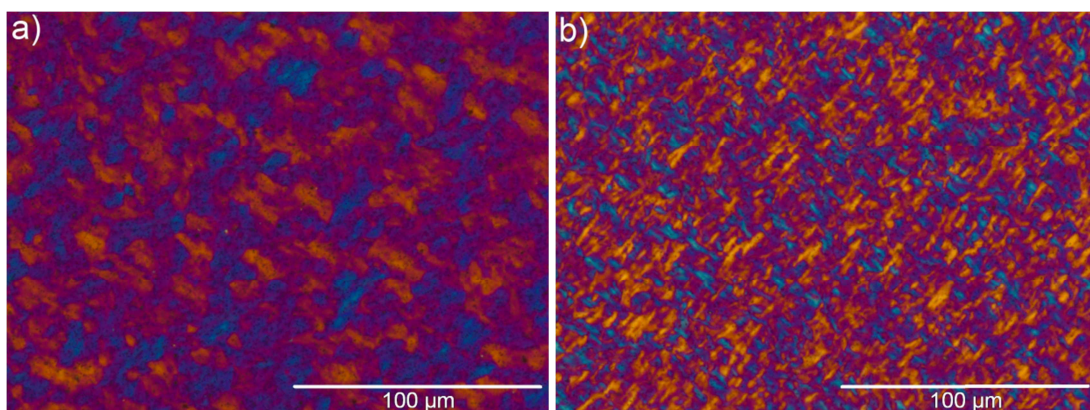


Abbildung 19: PLM-Ausschnitt von der Wandinnenseite von a) PP1-D63  $\text{cut}_{\perp}$  und b) PP2-D63  $\text{cut}_{\perp}$

Die beiden Polymorphen lassen sich eindeutig identifizieren. Wie erwartet, liegen bei PP1-D63 optisch positive und bei PP2-D63 optisch negative Sphärolithe vor. PP2-D63 zeigt deutlich kleinere Sphärolithe als Folge einer höheren Keimdichte. Zwar können die einzelnen Polymorphe mit PLM eindeutig zugeordnet werden, allerdings ist es schwierig, den Kristallinitätsgrad und die genauen Anteile der Polymorphen quantitativ zu bestimmen. Diese beiden Parameter sind jedoch mittels DSC zugänglich. Daher wurden mechanisch Proben aus unterschiedlichen Positionen der Rohrwandung gewonnen und mittels DSC untersucht. Die Thermogramme des 1. Heizzyklus sind in Abbildung 20 gezeigt.

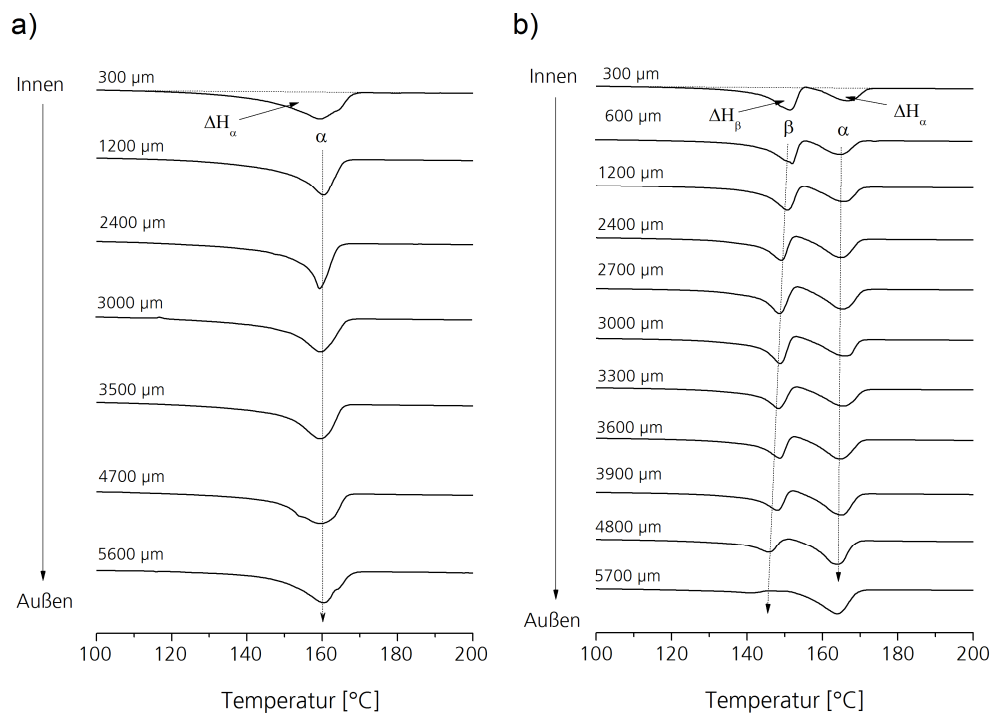


Abbildung 20: Thermogramme (1. Heizzyklus) von Proben aus unterschiedlichen Positionen der Rohrwandung von a) PP1-D63 und b) PP2-D63

PP1-D63 weist über die gesamte Rohrwand lediglich die  $\alpha$ -Modifikation auf, und die Schmelztemperatur beträgt konstant 160 °C. Die Formunterschiede der einzelnen Schmelzkurven lassen sich durch abkühlbedingte Temperaturgradienten über die Rohrwand erklären. In den Thermogrammen von PP2-D63 sind jeweils zwei Peaks zu erkennen. Der Peak bei ca. 150 °C kann der  $\beta$ - und derjenige bei 165 °C der  $\alpha$ -Modifikation zugeschrieben werden [77]. Aufgrund der Abkühlbedingungen während der Extrusion der Rohre entsteht ein Gradient des  $\beta$ -Anteils ( $K_\beta$ ) mit einer stetigen Abnahme von der Wandungsinnen- zur Wandaußenseite. Die mit DSC ermittelten Werte für den Kristallinitätsgrad ( $X_C^{DSC}$ ) und  $K_\beta$  sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:  $X_c^{DSC}$  und  $K_\beta$  für PP1-D63 und PP2-D63

| Position <sup>1)</sup><br>[μm] | PP1-D63         | PP2-D63         |               |   |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|---|
|                                | $X_c^{DSC}$ [%] | $X_c^{DSC}$ [%] | $K_\beta$ [%] | $\frac{K_\beta}{X_c^{DSC}}$ <sup>2)</sup> [-] |
| 5700                           | 48              | 47              | 24            | 0,51  |
| 4800                           | 48              | 50              | 44            | 0,88  |
| 3900                           |                 | 50              | 50            | 0,99  |
| 3600                           | 51              | 49              | 53            | 1,08  |
| 3300                           |                 | 54              | 59            | 1,09  |
| 3000                           | 52              | 54              | 64            | 1,18  |
| 2700                           |                 | 59              | 60            | 1,02  |
| 2400                           | 51              | 53              | 59            | 1,11  |
| 1200                           | 53              | 53              | 66            | 1,24  |
| 600                            |                 | 51              | 68            | 1,35  |
| 300                            | 51              | 51              | 68            | 1,32  |

<sup>1)</sup> Abstand von der inneren Wandoberfläche

<sup>2)</sup> Berechneter DSC-Parameter zum Vergleich der μFTIR Ergebnisse

$X_c^{DSC}$  für PP1-D63 und PP2-D63 ist in Abbildung 21 als Funktion der Ortskoordinate gezeigt.

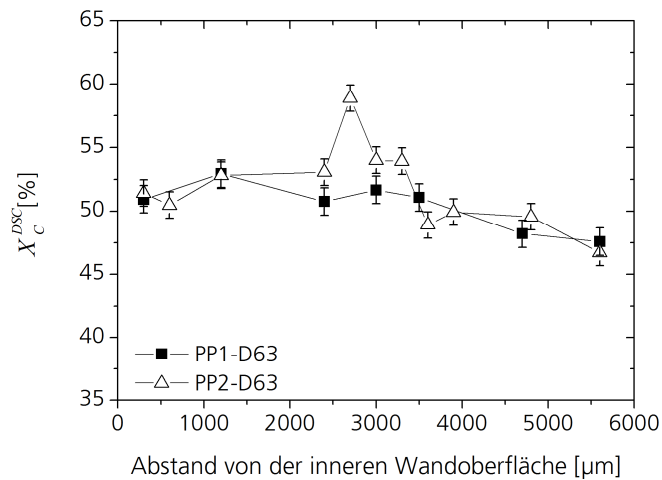


Abbildung 21:  $X_c^{DSC}$  über die Rohrwand

An der Innen- und Außenseite der Wandung stimmt  $X_c^{DSC}$  für beide Rohre überein, während der Wert für PP2-D63 um die Wandungsmitte signifikant höher liegt. Eine mögliche Erklärung könnte ein schnelleres Wachstum der  $\beta$ -Kristallite in PP2-D63 gegenüber den  $\alpha$ -Kristalliten in PP1-D63 sein [78].

Das Histogramm der PLM-Messung (Abbildung 18) und das ermittelte  $X_c^{DSC}$ -Profil (Abbildung 21) zeigen bis auf den äußeren Bereich der Rohrwand eine gute Übereinstimmung für PP1-D63. Die Abweichung zwischen den Profilen könnte auf kleinere Sphärolithe im Randbereich zurückzuführen sein. Im Gegensatz dazu wurden für PP2-D63 zwei gänzlich unterschiedliche Profile ermittelt. Der Grund für diese Abweichungen könnten Orientierungseffekte sein, die einen Einfluss auf PLM, nicht aber auf DSC haben.

Mit  $\mu$ FTIR kann der Verlauf der spektralen Kristallinität ( $X_c^{IR}$ ) profiliert werden. Im Fall von i-PP wird die Schwingungsbande bei  $998\text{ cm}^{-1}$  durch den kristallinen Anteil verursacht [79-81], während die Bande bei  $974\text{ cm}^{-1}$  sowohl auf amorphe als auch auf kristalline Anteile zurückgeführt werden kann, und sie daher als Referenzbande geeignet ist [82]. Daher wird häufig das Bandenverhältnis  $998/974$  zur Bestimmung von  $X_c^{IR}$  verwendet [57, 77, 83-85]. Die Reproduzierbarkeit der Messung wurde exemplarisch für PP2-D63 überprüft, indem sowohl fünf Line-Scans eines Mikrotomschnitts als auch Line-Scans von fünf unterschiedlichen Mikrotomschnitten gemittelt wurden. Eine Mittelung aller Line-Scans ergab einen maximalen relativen

Fehler von 0,6 %. Dies bestätigt zum einen die Reproduzierbarkeit der Methode und verdeutlicht zum anderen die Homogenität der Probe. In Abbildung 22 sind die ermittelten  $X_C^{IR}$ -Profile dargestellt.

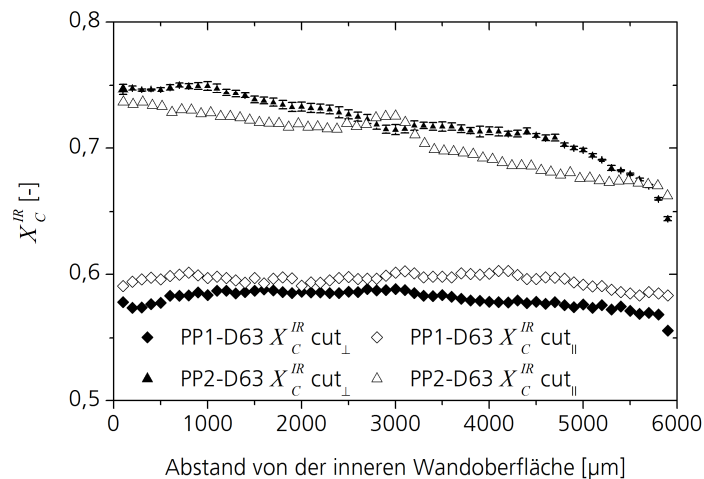


Abbildung 22:  $X_C^{IR}$  über die Rohrwand

PP2-D63 zeigt im Vergleich zu PP1-D62 ein deutlich höheres  $X_C^{IR}$ -Profil. Vergleicht man die beiden Schnittrichtungen der jeweiligen Probe, so erkennt man eine Schnittrichtungsabhängigkeit bezüglich  $X_C^{IR}$ . Bei PP1-D63 weisen sowohl  $\text{cut}_{\parallel}$  als auch  $\text{cut}_{\perp}$  ein konstantes  $X_C^{IR}$ -Profil über die Rohrwandung auf. Allerdings wurde über die gesamte Rohrwandung ein höheres  $X_C^{IR}$  für  $\text{cut}_{\parallel}$  bestimmt. Im Gegensatz dazu fällt  $X_C^{IR}$  für PP2-D63 von der Innen- zur Außenseite der Wandung ab. Auffällig ist die Abweichung der  $X_C^{IR}$ -Profile von PP2-D63 mit einem gegenläufigen Verlauf der Profile von  $\text{cut}_{\parallel}$  und  $\text{cut}_{\perp}$ .

### 3.1.2 Korrelation der Untersuchungsmethoden

Eine Überlagerung der mittels DSC und  $\mu$ FTIR bestimmten Kristallinitätsverläufe ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Profile wurden in y-Richtung passend verschoben, wodurch sich ein y-offset ergibt. Aufgrund der Schnittrichtungsabhängigkeit für  $X_C^{IR}$  wurde der Mittelwert aus den jeweiligen Messungen verwendet.

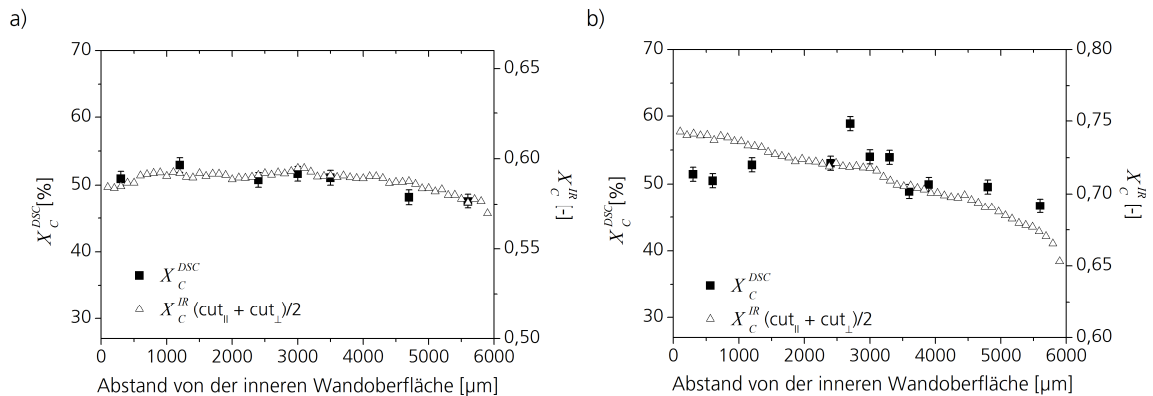


Abbildung 23: Überlagerung der Kristallinitätsprofile von DSC und  $\mu$ FTIR für a) PP1-D63 und b) PP2-D63

Für PP1-D63 stimmen die beiden Profile sehr gut überein, während bei PP2-D63 deutliche Abweichungen zu erkennen sind. Das Maximum von  $X_C^{DSC}$  in der Mitte der Rohrwand kann durch die geringe Abkühlrate an dieser Stelle erklärt werden. Auch eine Überlagerung der einzelnen  $X_C^{IR}$ -Profile aus beiden Schnittrichtungen mit dem  $X_C^{DSC}$ -Profil lässt keine Übereinstimmung erkennen (Abbildung 24).

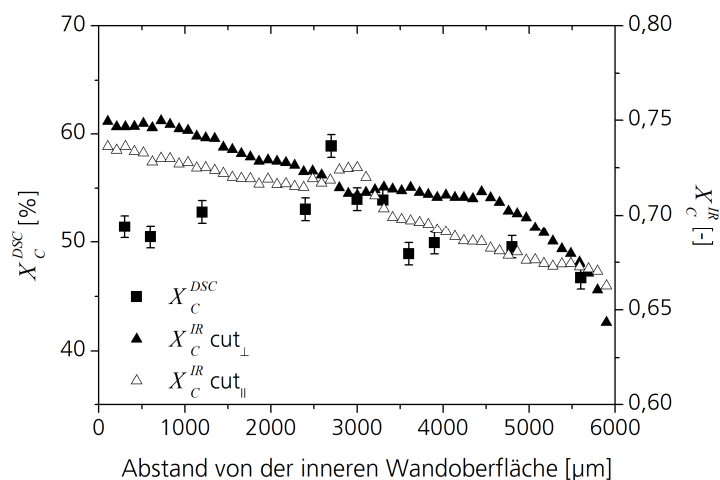


Abbildung 24: Überlagerung der Kristallinitätsverläufe von DSC und  $\mu$ FTIR (orthogonale Mikrotomschnitte) von PP2-D63



Für PP1-D63 und PP2-D63 wurde ein vergleichbares  $X_C^{DSC}$  ermittelt (Abbildung 21). Da das durchstrahlte Volumen der beiden Mikrotomschnitte ebenfalls identisch ist, könnten die Abweichungen der  $X_C^{IR}$  - und  $X_C^{DSC}$  -Profile auf den Polymorphismus, das heißt auf  $K_\beta$  zurückzuführen sein. Folglich wurden die beiden  $X_C^{IR}$ -Profile von PP2-D63 mit  $K_\beta$  verglichen. In Abbildung 25 ist  $K_\beta$  mit  $X_C^{IR} (cut_{||})$  überlagert dargestellt.

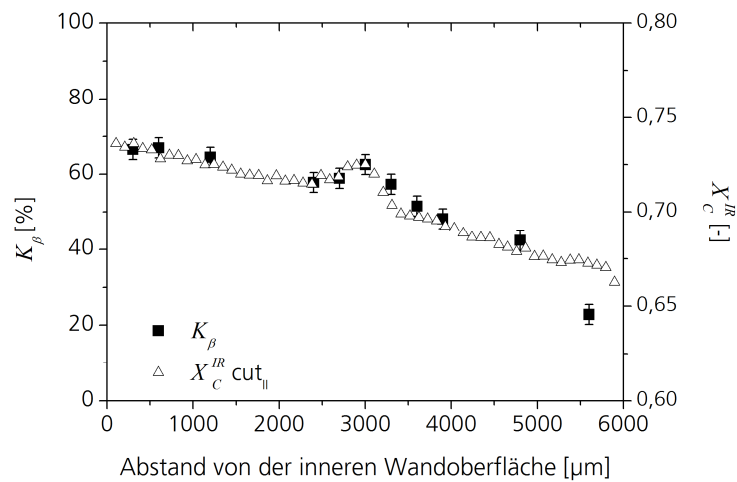


Abbildung 25: Überlagerung von  $X_C^{IR} (cut_{||})$  mit  $K_\beta$  von PP2-D63

Die beiden Profile zeigen eine klare Übereinstimmung. Demnach wird die Bande bei  $998\text{ cm}^{-1}$  in  $cut_{||}$  maßgeblich von der  $\beta$ -Modifikation beeinflusst. Da das Profil von  $X_C^{IR} (cut_{\perp})$  einen völlig anderen Verlauf zeigt, muss die Bande auf andere Weise beeinflusst werden. Daher wurde der Quotient aus  $K_\beta$  und  $X_C^{DSC}$  gebildet und mit dem  $X_C^{IR}$ -Profil von  $cut_{\perp}$  überlagert (Abbildung 26).

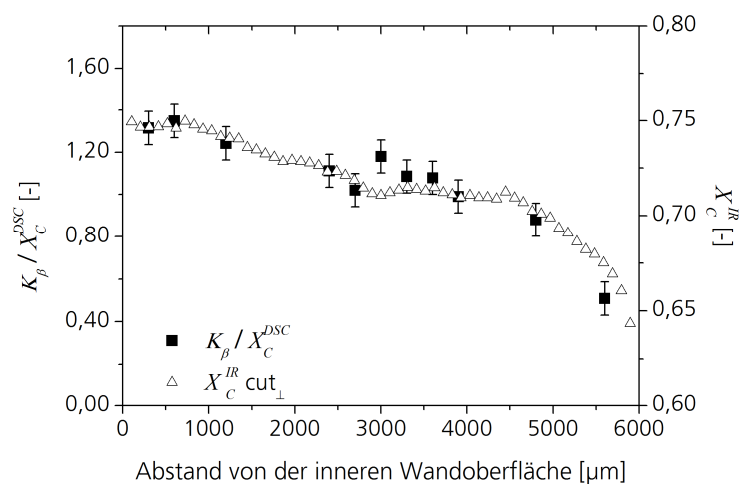


Abbildung 26: Überlagerung von  $X_C^{IR} (cut_{\perp})$  mit  $K_\beta / X_C^{DSC}$  von PP2-D63



Die beiden Profile stimmen sehr gut überein. Folglich wird  $X_C^{IR}$  von  $\text{cut}_\perp$  sowohl von  $K_\beta$  als auch  $X_C^{DSC}$  beeinflusst. Die zusätzliche Kristallinitätsabhängigkeit deutet auf eine orientierungsbedingte Anisotropie der kristallinen Anteile in der Probe hin.

Für Proben mit hohem  $\beta$ -Anteil konnte demnach empirisch ein Zusammenhang zwischen  $X_C^{IR}$  und  $K_\beta / X_C^{DSC}$  für  $\text{cut}_\perp$  sowie  $K_\beta$  für  $\text{cut}_\parallel$  ermittelt werden. Folgerichtig müsste der Quotient von  $X_C^{IR}$  ( $\text{cut}_\parallel / \text{cut}_\perp$ ) mit  $X_C^{DSC}$  übereinstimmen. Eine Überlagerung der in y-Richtung passend verschobenen Profile ist in Abbildung 27 gezeigt.

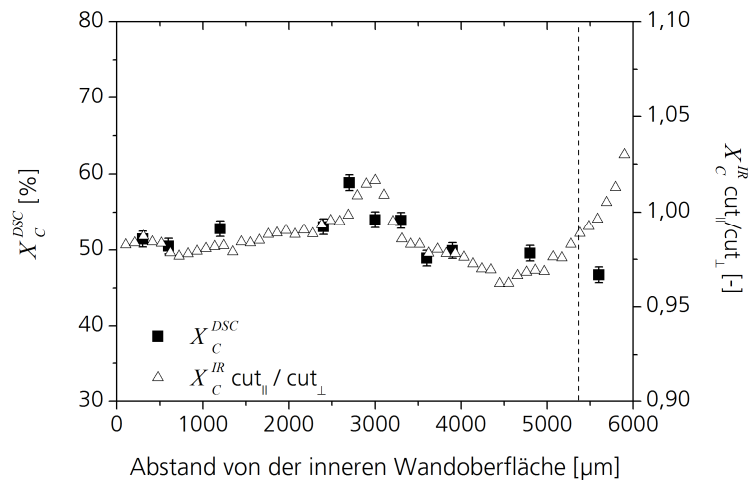


Abbildung 27: Überlagerung von  $X_C^{IR}$  ( $\text{cut}_\parallel / \text{cut}_\perp$ ) und  $X_C^{DSC}$  von PP2-D63

Bis auf eine Abweichung an der Wandungsaußenseite, die durch die Abwesenheit der  $\beta$ -Modifikation erklärt werden kann, stimmen die Profile überein. Eine Bestimmung des orts aufgelösten Kristallinitätsgrads mittels  $\mu\text{FTIR}$  von  $\beta$ -nukleiertem i-PP-H ist mit Hilfe von zwei Mikrotomschnitten nach folgender Gleichung möglich:

$$X_C^{DSC} = \frac{K_\beta}{\left( \frac{K_\beta}{X_C^{DSC}} \right)} \sim \frac{\frac{A_{998}}{A_{974}}(\text{cut}_\parallel)}{\frac{A_{998}}{A_{974}}(\text{cut}_\perp)} \quad (17)$$

Wie bereits erwähnt, zeigen die PLM-Histogramme ebenfalls eine Abhängigkeit von der Schnittrichtung (Abbildung 18b). In Abbildung 28 ist der Quotient der beiden Histogramme dargestellt.

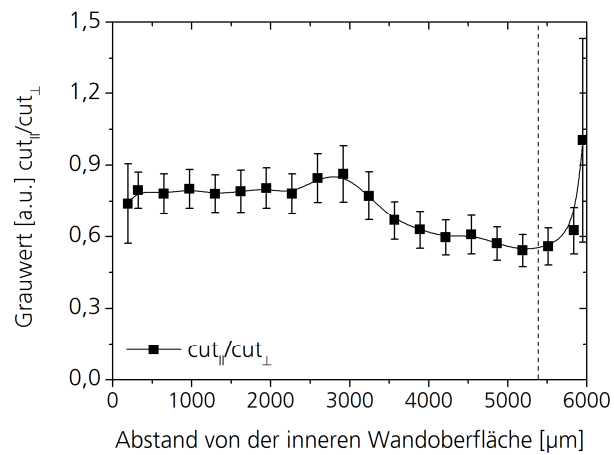


Abbildung 28: Profil aus dem Quotienten ( $\text{cut}_{||} / \text{cut}_{\perp}$ ) der Histogramme von PP2-D63

Das erhaltene Profil aus dem Quotienten  $\text{cut}_{||} / \text{cut}_{\perp}$  stimmt sehr gut mit dem  $X_C^{IR}$ -Profil ( $\text{cut}_{||} / \text{cut}_{\perp}$ ) überein. Folglich wird die optische Anisotropie durch die Orientierung der Polymerketten, den Grad der Kristallinität und das Polymorphenverhältnis beeinflusst [86].

### 3.1.3 Bestimmung der Orientierung in drei Dimensionen

Da im Fall von i-PP die Absorption der Bande bei  $974\text{ cm}^{-1}$  sowohl durch die amorphe als auch die kristalline Phase bedingt ist, kann diese für die Bestimmung der durchschnittlichen Orientierung der Kettenhauptachse herangezogen werden. Die Profile für die berechnete Ausrichtung in alle drei Richtungen sind in Abbildung 29 dargestellt.

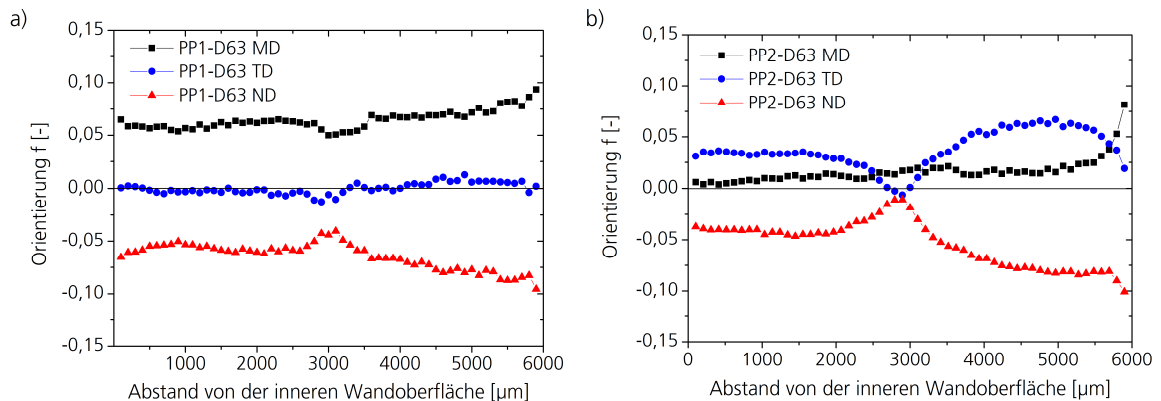


Abbildung 29: Polymerkettenorientierung in drei Dimensionen von a) PP1-D63 und b) PP2-D63

Die Orientierung in MD nimmt in PP1-D63 konstant von innen nach außen zu, während für ND ein gegenläufiger Trend beobachtet wird. Dies wird durch das Scherfeld der Extrusion und die Tatsache, dass das Halbzeug im Anschluss an die Extrusion von beiden Oberflächen gekühlt wird, verursacht. Die Rohre durchlaufen nach der Extrusion ein Wasserbad zur Abkühlung, wodurch ein Temperaturgradient über die Rohrwand entsteht. Der äußere Bereich des Rohrs wird dabei am stärksten abgekühlt, wodurch die Anisotropie eingefroren wird. Die Orientierung in MD und ND zeigt ein leichtes Minimum in der Mitte der Rohrwand. In diesem Bereich bleibt die Schmelze am längsten flüssig, wodurch die induzierte Orientierung maximal relaxieren kann. In TD wird nahezu keine Orientierung beobachtet. Bei PP2-D63 steigt die Orientierung in MD monoton von der inneren zur äußeren Wandoberfläche mit einem steilen Anstieg in den letzten 500  $\mu\text{m}$  an. Ähnlich wie bei PP1-D63 ist dies das Ergebnis des Scherfelds und der Kühlbedingungen. Die Orientierungen in TD und ND verlaufen v-förmig, mit einem ausgeprägten Minimum in der Mitte der Wand, wo die Polymerketten keine Vorzugsorientierung in TD und ND aufweisen. Wie zuvor erörtert, ist dies eine Folge der Relaxation von durch das Scherfeld eingebrachten Orientierungen infolge niedriger Abkühlraten und damit isotropen Kristallwachstums.

### 3.1.4 Methodenanwendung auf weitere Probengeometrien

Um die Anwendbarkeit des empirisch ermittelten Zusammenhangs von  $X_C^{IR}$  ( $\text{cut}_{\parallel}$  /  $\text{cut}_{\perp}$ ) und  $X_C^{DSC}$  genauer untersuchen zu können, wurden weitere Probengeometrien hergestellt. Diese Proben sollten sich vor allem hinsichtlich ihrer morphologischen Parameter wie Kristallinität, Polymorphismus und Orientierung unterscheiden. Daher wurden eine gepresste Platte (PP2-Com) und eine Spritzgussplatte (PP2-Inj) angefertigt und untersucht. In Abbildung 30 sind PLM-Aufnahmen von PP2-Com und PP2-Inj abgebildet.

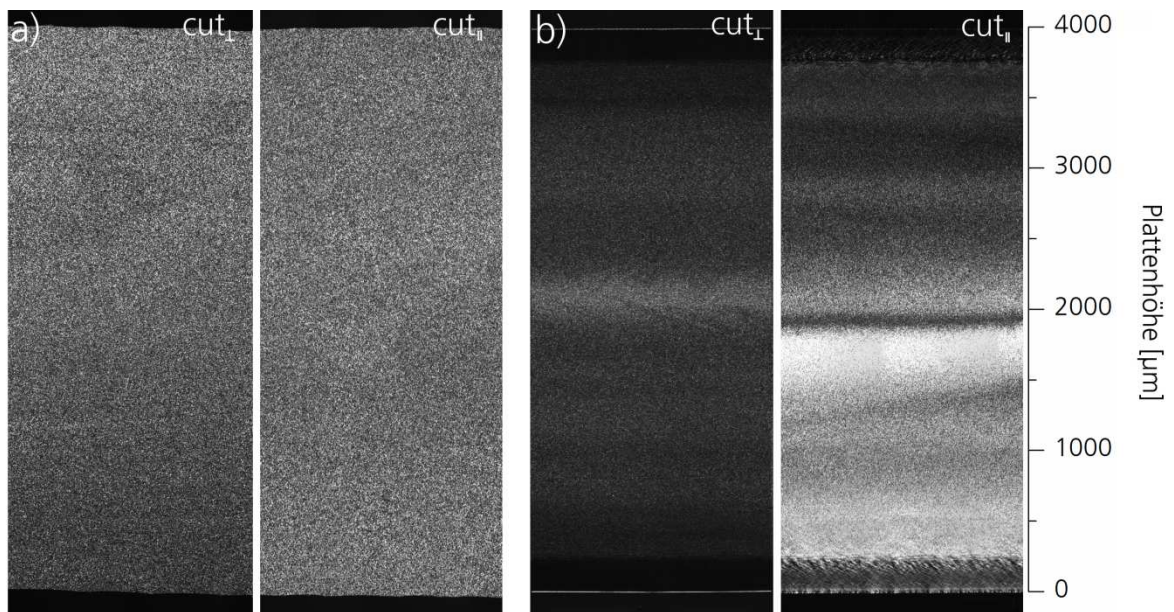


Abbildung 30: PLM-Aufnahmen von orthogonal zueinander stehenden Mikrotomschnitten von  
a) PP2-Com und b) PP2-Inj

PP2-Com zeigt für  $\text{cut}_{\perp}$  sowie für  $\text{cut}_{\parallel}$  eine identische, sehr feine Kristallitstruktur. Für PP2-Inj ergibt sich ebenfalls eine feine Struktur, allerdings weist die Intensitätsverteilung eine klare Richtungsabhängigkeit auf. Die dunklen Randschichten, die in beiden Schnitten beobachtet werden können, deuten auf eine überwiegend amorphe Phase hin. Diese kann auf eine schockartige Abkühlung der Schmelze an der kalten Werkzeugwand bei der Herstellung im Spritzgießprozess zurückgeführt werden. Darüber hinaus ist bei  $\text{cut}_{\parallel}$  ein deutlicher Unterschied in der Helligkeitsverteilung zwischen Plattenober- und Plattenunterseite erkennbar. Im Zentrum der Platte zeigt sich für  $\text{cut}_{\perp}$  ein heller Streifen. In diesem Bereich stimmen die Helligkeiten der beiden Schnitte nahezu überein, was auf eine isotrope Kettenorientierung hindeutet. In Abbildung 31 sind die ermittelten Profile für  $X_C^{IR}$  von PP2-Com in Abhängigkeit der Schnitt- richtung aufgezeigt.

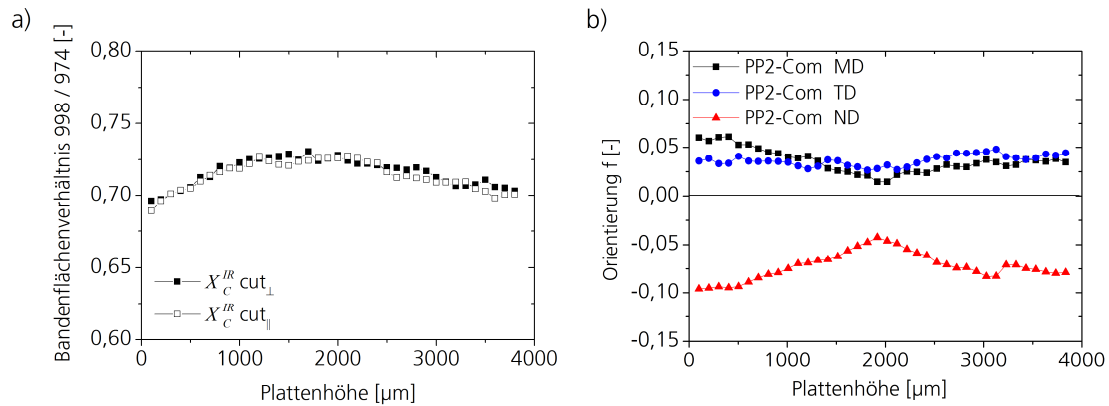


Abbildung 31: a)  $X_c^{IR}$  und b) Kettenorientierung in drei Dimensionen über die Plattenhöhe von PP2-Com

Beide Profile zeigen einen nahezu deckungsgleichen parabolischen Verlauf über die Plattenhöhe. Bei gepressten Platten sind nur geringe Kettenorientierungen zu erwarten, da beim Abkühlen sehr geringe Temperaturgradienten und Scherkräfte über die Plattenhöhe auftreten. Daraus ergibt sich ein symmetrisches Orientierungsprofil mit einem Minimum in der Plattenmitte. Die Ketten zeigen eine identische Orientierung in MD und TD mit einer leichten Zunahme von der Plattenmitte zur Außenseite. ND zeigt einen gegenläufigen Verlauf, da die Platte in diese Richtung gepresst wurde. Eine Überlagerung der in y-Richtung verschobenen Profile von  $K_\beta$  und  $X_c^{DSC}$  mit  $X_c^{IR}$  ist in Abbildung 32 dargestellt.

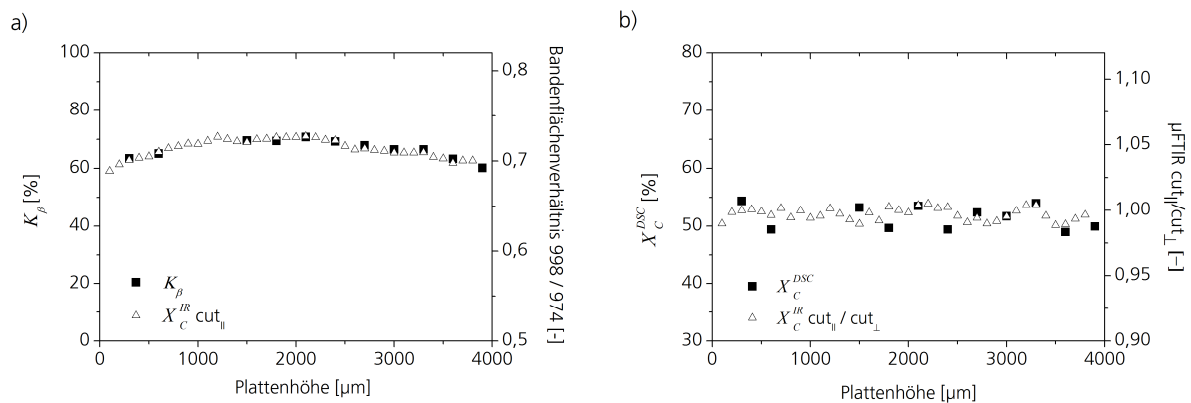


Abbildung 32: Überlagerung von a)  $X_c^{IR} \text{ (cut}_\parallel)$  mit  $K_\beta$  und b)  $X_c^{IR} \text{ (cut}_\parallel / \text{cut}_\perp)$  und  $X_c^{DSC}$  von PP2-Com

Die Überlagerung der jeweiligen Profile zeigt einen übereinstimmenden Verlauf. Somit ist  $K_\beta$  ebenfalls parabolisch über die Platte verteilt. Für  $X_c^{DSC}$  wurde kein parabolischer, sondern ein linearer Verlauf über die Plattenhöhe ermittelt. Trotz der Schwankungen zwischen den einzelnen Messpunkten, die auf eine inhomogene Verteilung von  $X_c^{DSC}$  hindeuten, weist der Quotient von

$X_C^{IR}$  (cut<sub>||</sub>/cut<sub>⊥</sub>) eine gute Übereinstimmung mit  $X_C^{DSC}$  auf. Aufgrund der identischen  $X_C^{IR}$ -Profile und des linearen Verlaufs von  $X_C^{DSC}$  wurde auf eine gesonderte Darstellung von  $K_\beta / X_C^{DSC}$  mit  $X_C^{IR}$  an dieser Stelle verzichtet.

Um eine Probe mit möglichst hohem Orientierungsgrad zu erhalten, wurde eine Platte spritzgegossen (PP2-Inj). In Abbildung 33 sind die ermittelten Profile für  $X_C^{IR}$  von PP2-Inj in Abhängigkeit der Schnittrichtung sowie die Orientierungen in drei Dimensionen gezeigt.

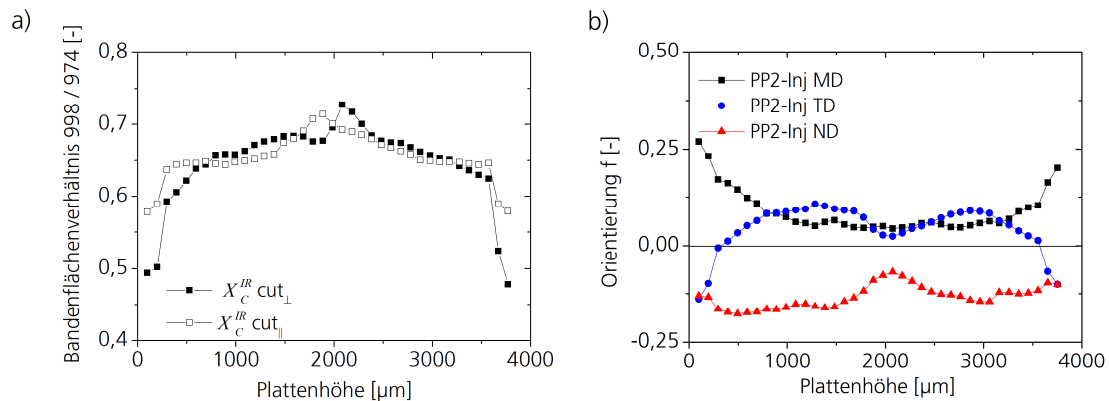


Abbildung 33: a)  $X_C^{IR}$  und b) Kettenorientierung in drei Dimensionen über die Plattenhöhe von PP2-Inj

$X_C^{IR}$  zeigt unterschiedliche Profile für cut<sub>||</sub> und cut<sub>⊥</sub> mit den größten Abweichungen an den äußeren Seiten. Die geringen Werte für  $X_C^{IR}$  an den beiden Außenseiten der Platte deuten auf eine für Spritzgussproben übliche Kern-Schale-Struktur hin [87, 88]. Dies wird durch das symmetrische Orientierungsprofil mit hohen Orientierungen in MD in den Randbereichen und ein Orientierungsminimum im Zentrum der Platte bestätigt. Die hochorientierten Randschichten der Platte sind, wie bereits erwähnt, auf eine schockartige Abkühlung der Schmelze an der kalten Werkzeugwand zurückzuführen. Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass die nachdrückende Schmelze eine Dehnung und Scherung der äußersten Randschicht bewirkt.

Eine Überlagerung von  $K_\beta$  und  $K_\beta / X_C^{DSC}$  mit  $X_C^{IR}$  ist in Abbildung 34 dargestellt.

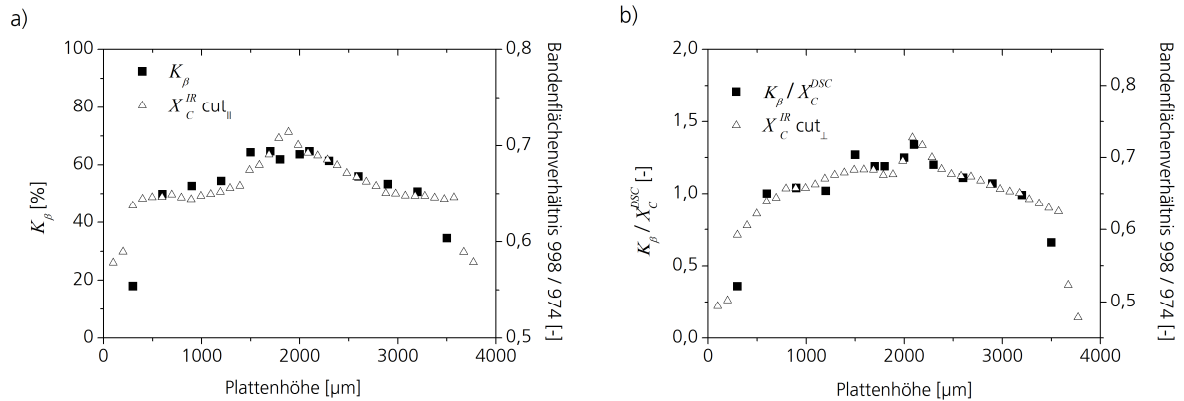


Abbildung 34: Überlagerung von a)  $X_C^{IR}$  ( $cut_{||}$ ) mit  $K_\beta$  und b)  $X_C^{IR}$  ( $cut_{\perp}$ ) mit  $K_\beta / X_C^{DSC}$  von PP2-Inj

Die Profile von  $X_C^{IR}$  für  $cut_{||}$  und  $K_\beta$  stimmen überein.  $X_C^{IR}$  wird für  $cut_{||}$  maßgeblich von  $K_\beta$  beeinflusst. Beide zeigen eine symmetrische Verteilung über die Plattenhöhe mit einem Maximum in der Plattenmitte. Die Verteilung von  $K_\beta$  verläuft dem Temperaturprofil entsprechend mit einem starken Abfall an den Außenseiten der Platte. Auch die Überlagerung von  $K_\beta / X_C^{DSC}$  und  $X_C^{IR}$  ( $cut_{\perp}$ ) ist in Übereinstimmung und bestätigt die Anwendbarkeit der neu entwickelten Methode. Folglich sollte  $X_C^{DSC}$  dem Quotienten aus  $X_C^{IR}$  ( $cut_{||}/cut_{\perp}$ ) entsprechen. Die Überlagerung der beiden Profile ist in Abbildung 35 gezeigt.

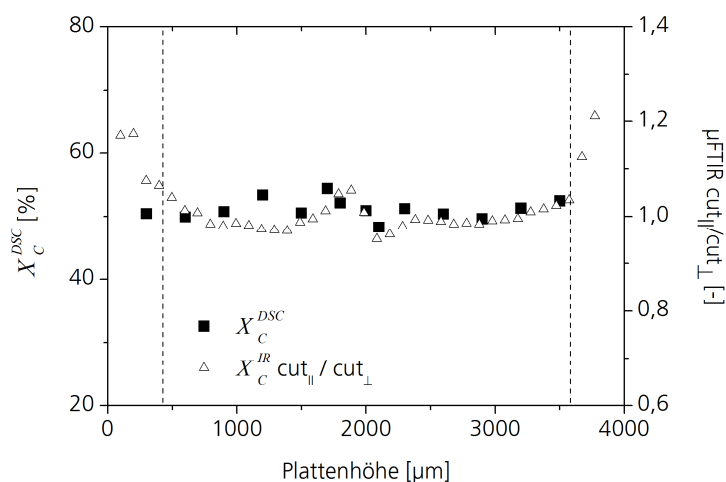


Abbildung 35: Überlagerung von  $X_C^{IR}$  ( $cut_{||} / cut_{\perp}$ ) und  $X_C^{DSC}$  von PP2-Inj

---

$X_C^{DSC}$  zeigt eine komplexe Verteilung über die Plattenhöhe und durchläuft eine Art Wendepunkt im Zentrum der Platte. Dieses Profil ist dabei deckungsgleich mit dem Quotienten von  $X_C^{IR}$  ( $cut_{||}/cut_{\perp}$ ). Wie für PP2-D63 wurden auch bei PP2-Inj Abweichungen zwischen den Profilen im Randbereich festgestellt. Dies ist ebenfalls auf die geringen Werte für  $K_{\beta}$  zurückzuführen. Folglich kann der empirische Zusammenhang zwischen dem Bandenflächenverhältnis 998/974 und  $K_{\beta} / X_C^{DSC}$  für  $cut_{\perp}$  sowie  $K_{\beta}$  für  $cut_{||}$  auch für PP2-Com und PP2-Inj bestätigt werden.

### 3.1.5 Fazit

In diesem Abschnitt wurde die räumliche Verteilung hinsichtlich der morphologischen Parameter, das heißt Kristallinitätsgrad, Polymorphismus und Kettenorientierung eines  $\alpha$ - und  $\beta$ -nukleierten PP-Rohres mittels DSC,  $\mu$ FTIR und PLM untersucht. Für  $\alpha$ -nukleierte Proben kann der Grad der Kristallinität anhand der spezifischen IR-Banden auf einfache Weise abgeleitet werden. Im Fall von  $\beta$ -nukleiertem PP-H scheitert dieser Ansatz, da die ermittelten Kristallinitätsprofile von der Betrachtungsrichtung abhängig sind, also maßgeblich von der Orientierung des  $\beta$ -Polymorphen beeinflusst werden. Dieses Problem kann durch eine Korrelation der Ergebnisse von  $\mu$ FTIR mit denen aus der DSC überwunden werden. Im Einzelnen konnte gezeigt werden, dass das zur Kristallinitätsbestimmung verwendete Flächenverhältnis der IR-Banden, proportional zu  $K_{\beta} / X_C^{DSC}$  für den orthogonalen Schnitt, und zu  $K_{\beta}$  für den parallelen Schnitt ist. Die neu entwickelte Methode wurde auf gepresste und spritzgegossene Proben desselben Materials erweitert. Sie ermöglicht es, den Kristallinitätsgrad unabhängig von der Kettenorientierung in den Platten zu profilieren.



## 3.2 Probenherstellung aus $\beta$ -nukleiertem PP-R

Um den Einfluss von  $K_\beta$  auf die morphologischen Parameter wie Kristallinitätsgrad und Kettenorientierung besser untersuchen zu können, wurden Compounds aus  $\beta$ -nukleiertem PP-R selbst hergestellt.

### 3.2.1 Einfluss der Nukleierungsmittelmenge

Für die Herstellung von Proben mit hohem  $\beta$ -Anteil wurde zunächst der Einfluss des Nukleierungsmittels auf die Morphologie untersucht. In Abbildung 36 ist die molekulare Struktur von NU-100 dargestellt.

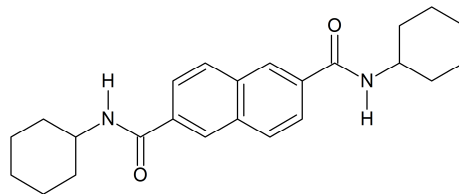


Abbildung 36: Molekulare Struktur von NU-100

Es wurden Compounds mit variierendem Gehalt an NU-100 auf der Basis eines mit Irganox 1010, Irganox 1330 und Irgafos 168 stabilisierten kommerziellen PP-R Werkstoffs hergestellt. Mittels DSC wurden  $X_c^{DSC}$  und  $K_\beta$  in Abhängigkeit des NU-100-Gehalts bestimmt und in Abbildung 37 dargestellt.

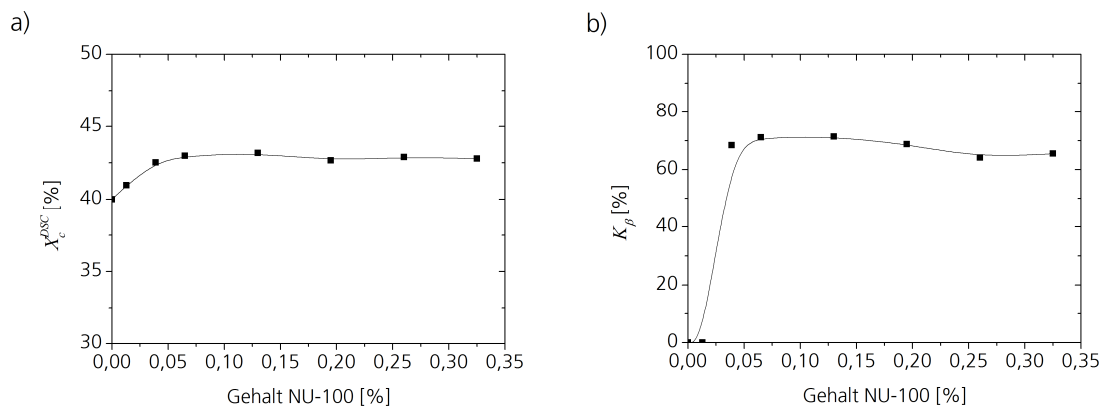


Abbildung 37: a)  $X_c^{DSC}$  und b)  $K_\beta$  als Funktion des NU-100-Gehalts

Sowohl für  $K_\beta$  als auch  $x_c^{DSC}$  ist eine klare Abhängigkeit vom NU-100-Gehalt erkennbar. Für beide Parameter wurde ein optimaler NU-100-Gehalt zwischen 0,07 und 0,13 Gew.-% ermittelt. Zusätzlich wurden aus den Compounds 4 mm dicke Platten gepresst und mittels PLM untersucht, um detailliertere Informationen über die Morphologie zu erhalten. In Abbildung 38 ist ein Ausschnitt der unnukleierten sowie der  $\beta$ -nukleierten Platten aus dem Zentrum der Platte mit dem jeweiligen NU-100-Gehalt dargestellt.

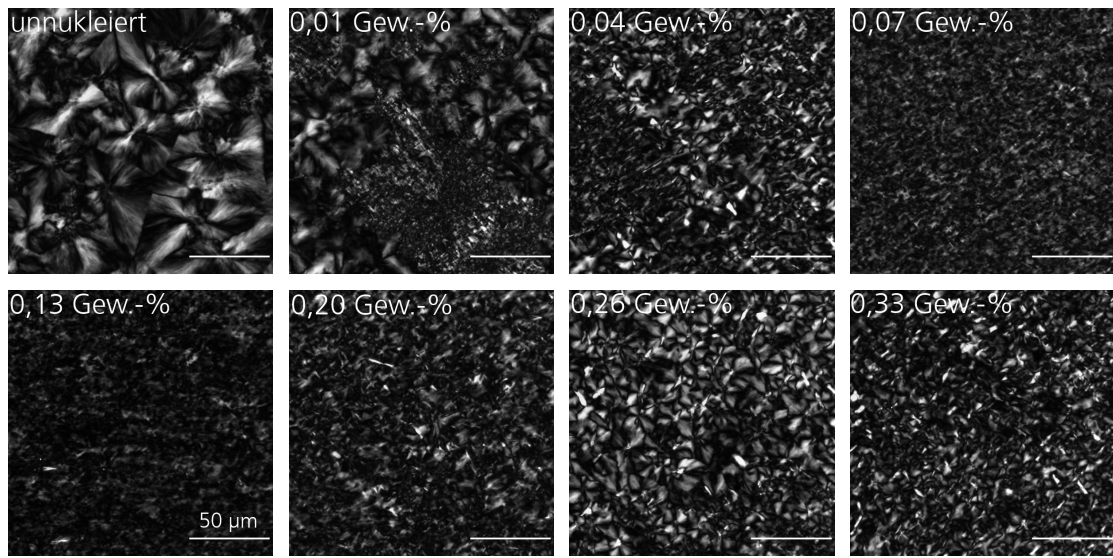


Abbildung 38: PLM-Aufnahmen des unnukleierten und der  $\beta$ -nukleierten PP-R Platten

Bei der unnukleierten Platte sind ausgeprägte Sphärolithe mit einem Durchmesser von bis zu 50  $\mu\text{m}$  vorhanden. Bei den  $\beta$ -nukleierten Proben wird eine durchgehende Nukleierung mit Sphärolithen kleiner als 0,5  $\mu\text{m}$  bei einem Gehalt von 0,04 Gew.-% erreicht. Bis zu einem Gehalt von 0,13 Gew.-% wird dann eine immer feiner werdende Morphologie erkennbar, während bei weiterer Zugabe an NU-100 die nukleierende Wirkung wieder abnimmt. 0,01 Gew.-% an NU-100 führt lediglich zu einer sporadischen Nukleierung, wie aus Abbildung 39 hervorgeht.

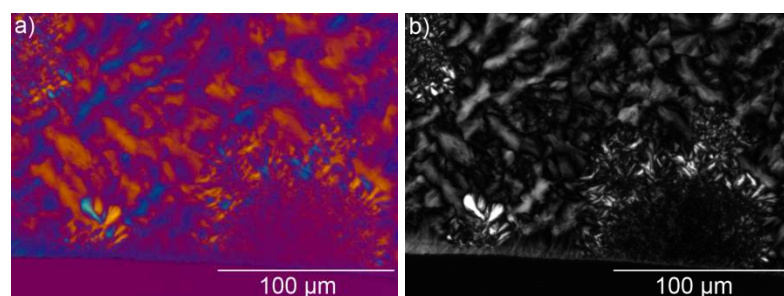


Abbildung 39: PLM-Aufnahme a) mit und b) ohne  $\lambda$ -Plättchen der gepressten Platte mit einem Gehalt von 0,01 Gew.-% NU-100

Mit Hilfe eines  $\lambda$ -Plättchens konnte  $\Delta n$  von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sphärolithen unterschieden werden, so dass die jeweilige Kristallmodifikation der nukleierten und unnukleierten Bereiche eindeutig identifizierbar ist.

Sowohl mit DSC als auch PLM wurde eine maximal nukleierende Wirkung mit einem Gehalt zwischen 0,07 und 0,13 Gew.-% bestimmt. Daher wurde eine gepresste Platte (PP-R<sub>Com</sub>) mit einem Gehalt von 0,1 Gew.-% hergestellt.

### 3.2.2 Verteilung des Nukleierungsmittels

Verfahrensbedingt kommt es beim Pressen von Platten kaum zu einer Durchmischung der Schmelze, infolgedessen bleiben die Grenzen der Granulatkörner erkennbar (Abbildung 40). Eine bedingte Löslichkeit des  $\beta$ -Nukleierungsmittels in der Polymerschmelze verursacht eine Agglomeratbildung [44]. Wie aus Abbildung 40b hervorgeht, führt dies an den Grenzflächen zu einer verminderten Nukleierung. Ursächlich dafür ist eine bevorzugte Ansammlung der NU-100-Agglomerate, die als dunkle Partikel erkennbar sind (Abbildung 40a).

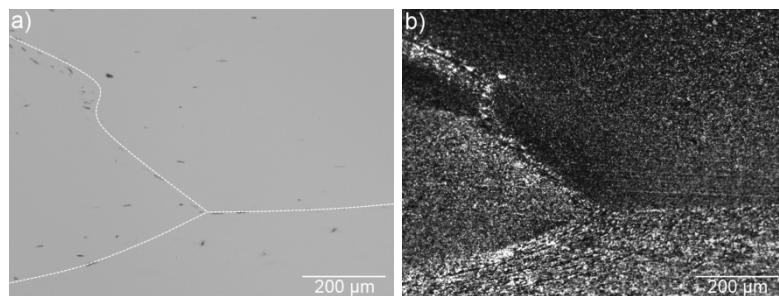


Abbildung 40: PLM-Aufnahme von PP-R<sub>Com</sub> a) ohne Polarisator (weiß gestrichelt Granulatkorngrenze) und b) mit Polarisator

Um die Verteilung des NU-100 bestimmen zu können, wurden IR-Spektren in Form eines Area-Maps aufgenommen. Dazu müssen im IR-Spektrum des NU-100 Banden ermittelt werden, die sich nicht mit den Absorptionen von PP-R überlagern. Abbildung 41 zeigt das IR-Spektrum von NU-100 im ATR-Modus.

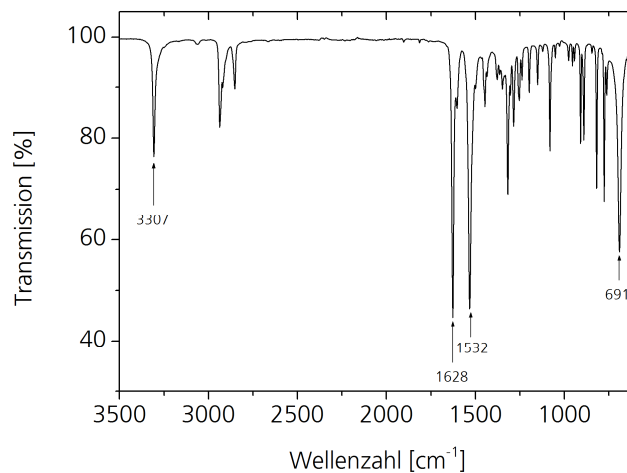


Abbildung 41: IR-Spektrum von NU-100

Das IR-Spektrum von NU-100 weist eine charakteristische Absorption bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  auf, die der Amidgruppe (Amid-II-Schwingung) zugeordnet werden kann und eine Bande bei  $3307\text{ cm}^{-1}$  aus den Streckschwingungen der Amidgruppe (Amid-I-Schwingung). Die Bande bei  $1532\text{ cm}^{-1}$  wird durch Deformationsschwingungen der Amidgruppe verursacht [89]. Um die Verteilung und den Gehalt an NU-100 in PP-R<sub>Com</sub> quantitativ zu untersuchen, muss ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Gehalt vorliegen. Abbildung 42 zeigt eine Überlagerung der IR-Spektren im Bereich von  $1500$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  der unter Variation des NU-100-Gehalts hergestellten Platten.

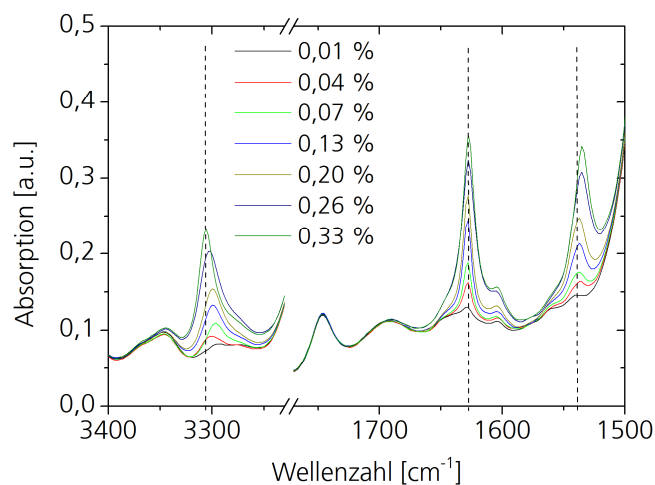


Abbildung 42: Überlagerung der IR-Spektren im Bereich von  $3400$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  der PP-R Platten

Die drei Banden 3307, 1628 und 1532  $\text{cm}^{-1}$  zeigen eine mögliche Korrelation zwischen Absorption und Gehalt an NU-100. In Abbildung 43 sind die Bandenverhältnisse gegen den Gehalt an NU-100 aufgetragen.

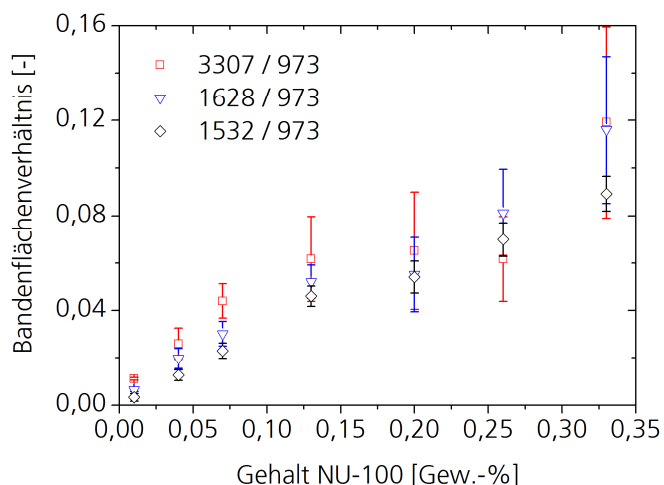


Abbildung 43: Korrelation zwischen Absorption und NU-100-Gehalt für die Flächenverhältnisse 3302/973, 1628/973 und 1532/973

Bei allen Banden korreliert das Flächenverhältnis linear mit dem Gehalt an NU-100. Allerdings verschieben sich bei den Banden 3307 und 1532  $\text{cm}^{-1}$  die Bandenmaxima in Abhängigkeit des Gehalts an NU-100, was eine spätere Quantifizierung erschwert. Daher wurde die Amid-II-Schwingung bei 1628  $\text{cm}^{-1}$  verwendet, die eine konstante Bandenlage unabhängig des Gehalts an NU-100 aufweist.

Um die Verteilung von NU-100 qualitativ zu beurteilen, wurde mit  $\mu\text{FTIR}$  ein großflächiges Area-Map von PP-R<sub>Com</sub> über den gesamten Querschnitt der Platte erstellt. Der erhaltene Konturplot wurde mit der entsprechenden PLM-Aufnahme überlagert und ist in Abbildung 44 dargestellt.

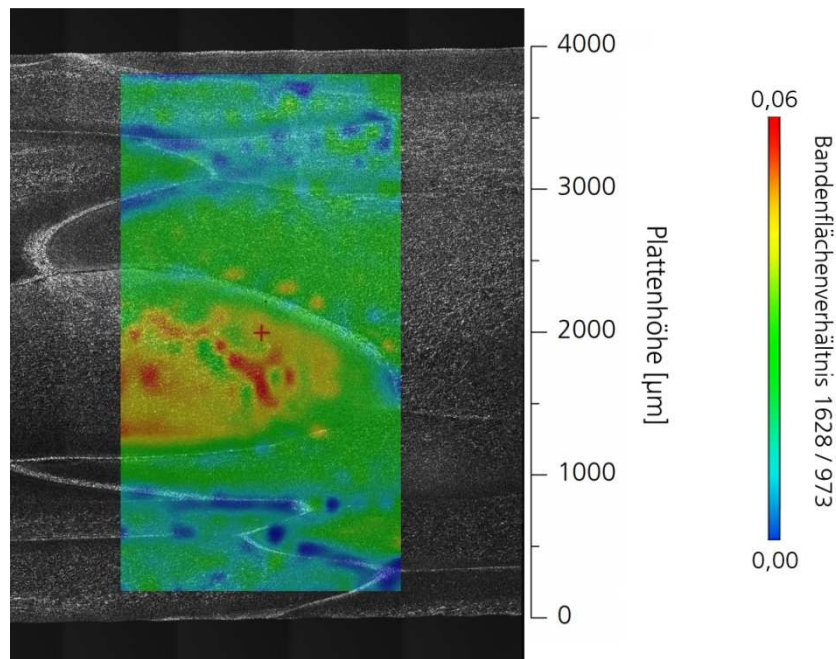


Abbildung 44: Überlagerung von IR-Konturplot (1628/973) und PLM-Aufnahme von PP-R<sub>Com</sub>

Der Konturplot zeigt eine stark inhomogene Verteilung von NU-100. Zwar lagern sich Agglomerate bevorzugt an den Grenzflächen an, der Großteil des NU-100 scheint sich jedoch im Inneren des Granulatkorns zu befinden. Da sowohl  $K_\beta$  als auch  $X_C^{DSC}$  von der Menge an Nukleierungsmittel abhängig sind, muss der Gehalt orts aufgelöst quantifiziert werden.

### 3.2.3 Fazit

Der Gehalt an NU-100 beeinflusst maßgeblich die morphologischen Parameter  $K_\beta$  und  $X_C^{DSC}$ . Dabei wird bei einem Gehalt von 0,1 Gew.-% sowohl für  $K_\beta$  als auch  $X_C^{DSC}$  ein Maximalwert erreicht. Basierend auf den Ergebnissen der morphologischen Materialcharakterisierung wurde für die Probenherstellung ein Compound mit einem Gehalt von 0,1 Gew.-% (PP-R<sub>NU-100</sub>) verwendet. Hieraus wurden gepresste Platten (PP-R<sub>Com</sub>), Spritzgusszugstäbe (PP-R<sub>Inj</sub>) und extrudierte Rohre (PP-R<sub>β</sub>) hergestellt.

Die Verteilung von NU-100 hängt stark von den Herstellungsbedingungen ab, wodurch eine orts aufgelöste Quantifizierung erforderlich wird. Anhand spektroskopischer Untersuchungen wurden charakteristische Banden für NU-100 im IR-Spektrum eindeutig identifiziert. Dies ermöglichte eine qualitative Beurteilung der Verteilung von NU-100 in PP-R<sub>Com</sub>. Eine quantitative Bestimmung der Nukleierungsmittelverteilung erfordert dagegen die Herstellung geeigneter Standards und wird im folgenden Kapitel detailliert beschrieben.

### 3.3 Einfluss der Schnittrichtung und Methodenentwicklung

Betrachtet man zwei orthogonale Mikrotomschnitte einer orientierten PP-Probe, ergeben sich richtungsabhängige Absorptionen über einen breiten IR-Bereich. Dies soll anhand von PP-R<sub>Inj</sub> näher untersucht werden. In Abbildung 45 sind IR-Spektren von cut<sub>⊥</sub> und cut<sub>∥</sub> im Bereich von 1800 bis 800 cm<sup>-1</sup> dargestellt.

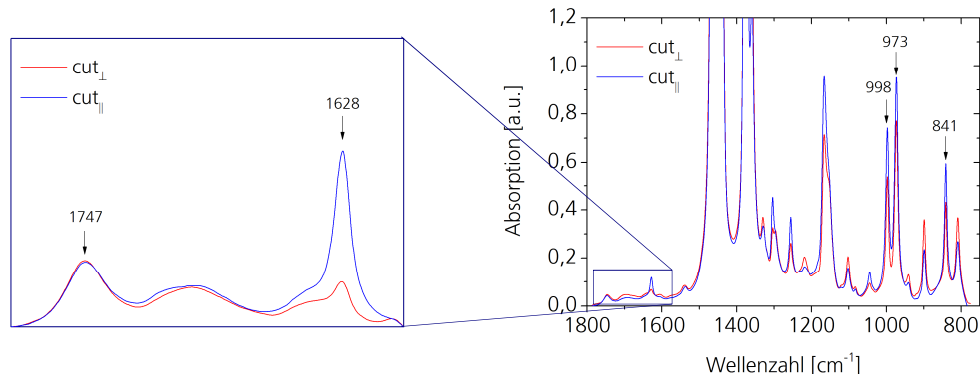


Abbildung 45: Ausschnitt des IR-Spektrums im Bereich von 1800 bis 800 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Schnittrichtung aus dem Randbereich von PP-R<sub>Inj</sub>

Sowohl die Kristallinitätsbanden des PP-R als auch die Amidschwingung des NU-100 weisen eine richtungsabhängige Absorption auf. Dies ist besonders stark für die Bande des NU-100 bei 1628 cm<sup>-1</sup> ausgeprägt. Die Carbonylbande des Irganox 1010 bei 1747 cm<sup>-1</sup> zeigt dagegen keine richtungsabhängige Absorption. In Abhängigkeit der Schnittrichtung werden auch unterschiedliche Bandenverhältnis-Profile erkennbar. Abbildung 46 verdeutlicht die Flächenverhältnisse der Kristallinitätsbanden (998/973 und 841/973) und Abbildung 47 die der Additivbanden (1747/973 und 1628/973) von PP-R<sub>Inj</sub> für cut<sub>⊥</sub> und cut<sub>∥</sub>.

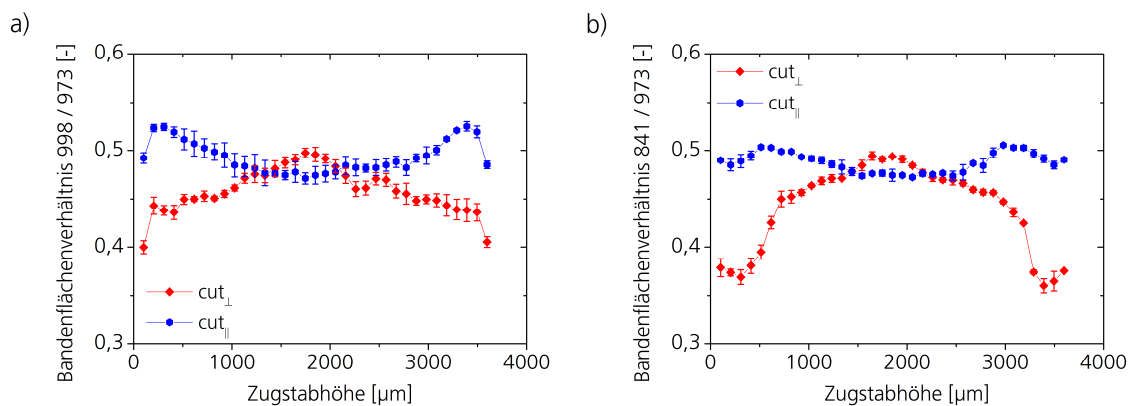


Abbildung 46: Flächenverhältnis der Kristallinitätsbanden a) 998/973 und b) 841/973 von PP-R<sub>Inj</sub> in Abhängigkeit der Schnittrichtung



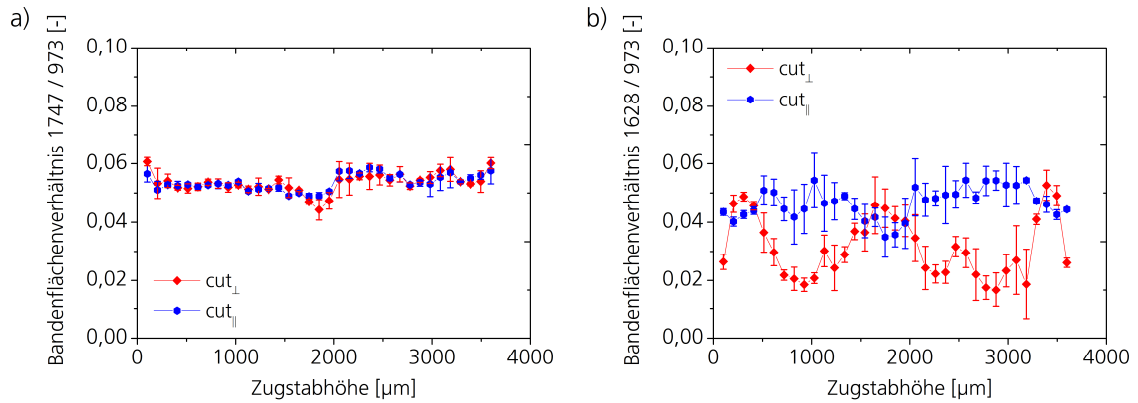


Abbildung 47: Flächenverhältnis der Additivbanden a) 1747/973 und b) 1628/973 von PP-R<sub>inj</sub> in Abhängigkeit der Schnittrichtung

Erwartungsgemäß haben die Flächenverhältnisse der Kristallinitätsbanden in Abbildung 46a und b einen gänzlich unterschiedlichen Verlauf. Die Amidabsorption des NU-100 zeigt ebenfalls eine Richtungsabhängigkeit, während diese bei der Carbonylabsorption des Irganox 1010 (Abbildung 47a) nicht zu beobachten ist. Auffällig ist auch der unterschiedliche Verlauf der beiden Kristallinitätsprofile 998/973 und 841/973 im Randbereich von PP-R<sub>inj</sub>. Dies könnte auf den bereits erwähnten Einfluss von  $K_\beta$  auf die Bande bei 998 cm<sup>-1</sup> zurückzuführen sein und wird daher unter 3.3.3 näher untersucht.

Der signifikante Unterschied zwischen den jeweiligen Profilen deutet auf eine hohe Orientierung sowohl der Polymerketten als auch des NU-100 hin. In Abbildung 48 sind die Orientierung der Polymerketten und von NU-100 in drei Dimensionen dargestellt.

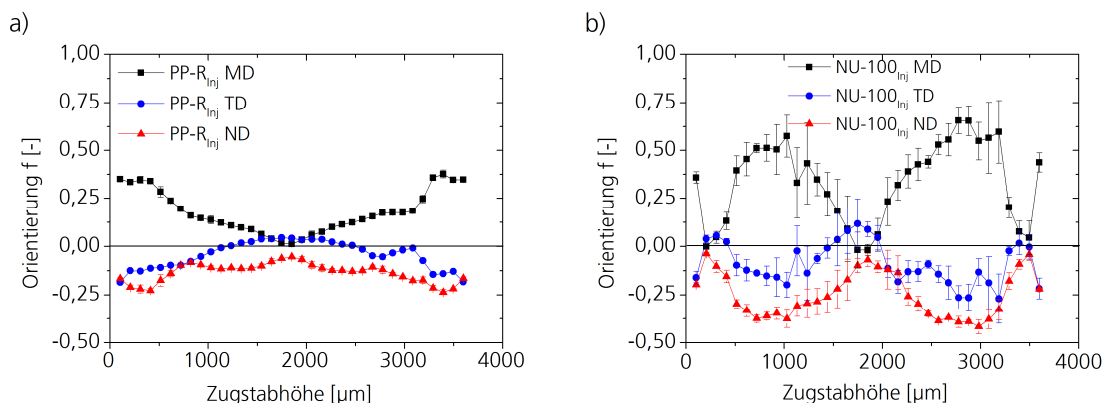


Abbildung 48: Orientierung in drei Dimensionen a) der Polymerketten und b) von NU-100



PP-R<sub>inj</sub> zeigt eine für Spritzgussproben übliche Kern-Schale-Struktur mit einer geringen Kettenorientierung im Zentrum [63, 87, 90-92]. In den Randbereichen ergibt sich aufgrund der hohen Einspritzgeschwindigkeit und einer sofortigen Abkühlung der Polymerschmelze an der Formwand eine hohe Kettenorientierung in MD. Die Orientierung von NU-100 variiert über die Zugstabhöhe mit sieben ausgeprägten Bereichen. Zunächst wird in den äußeren Randbereichen eine bevorzugte Orientierung in MD erhalten, die ebenfalls auf das spontane Abkühlen der Schmelze zurückzuführen ist. Durch das Nachdrücken der Schmelze ergeben sich die beiden ausgeprägten Maxima im Inneren des Zugstabs [92, 93]. Unmittelbar im Zentrum des Stabs findet keine Durchmischung der Schmelze statt und damit wirken auch keine weiteren Scherkräfte, was eine isotrope Orientierung des NU-100 zur Folge hat.

Betrachtet man zwei Spektren einer Schnittrichtung mit zueinander orthogonal linear polarisierter Strahlung, ergeben sich vergleichbare bandenspezifische Absorptionsänderungen. Daher könnte es sich ohne Polarisator bereits um linear polarisierte IR-Strahlung handeln.

Die Energieverteilung der IR-Lichtquelle und die Empfindlichkeit des Detektors können anhand des Einstrahlspektrums beurteilt werden. Die Verwendung eines Polarisators sollte bei unpolarisierter Strahlung unabhängig der Polarisationsrichtung, eine vergleichbare Intensität des Einstrahlspektrums liefern. In Abbildung 49 sind die Einstrahlspektren für drei ausgewählte Polarisationswinkel dargestellt.

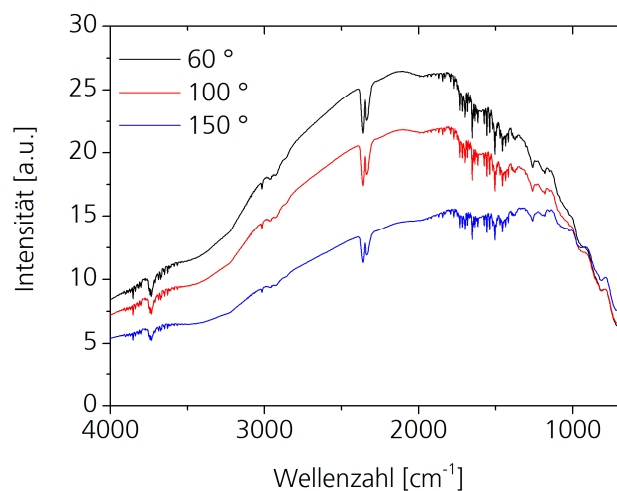


Abbildung 49: Intensitätsverteilung von Einstrahlspektren in Abhängigkeit des Polarisationswinkels

Die Einstrahlspektren zeigen in Abhängigkeit der Polarisatorstellung einen signifikanten Unterschied in der Intensität bei vergleichbarer Intensitätsverteilung. Des Weiteren ist auch eine

Wellenlängenabhängigkeit zu beobachten. Damit ist das Ausmaß der richtungsabhängigen Absorption bandenlagenabhängig. In Abbildung 50 ist die Intensitätsverteilung von linear polarisierter IR-Strahlung für ausgewählte Banden von Komponenten des Compounds gezeigt.

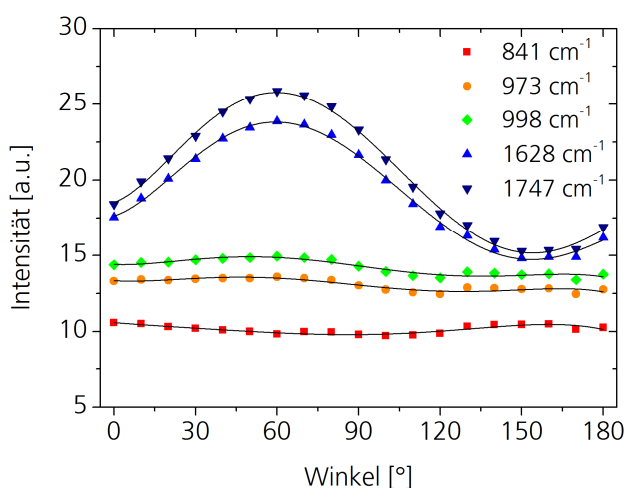


Abbildung 50: Winkel- und wellenzahlabhängige Intensitätsverteilung von linear polarisierter IR-Strahlung

Für die Banden 1747 und 1628 cm<sup>-1</sup> ergibt sich ein Maximum bei 60 ° und ein um 90 ° verschobenes Minimum bei 150 °. Dies belegt eindeutig, dass es sich um linear polarisierte Strahlung handelt.

Daher ist die Absorption der Bande bei 1628 cm<sup>-1</sup> von der Orientierung des NU-100 abhängig und macht eine Quantifizierung nach der Methode von Geertz et al. [57, 58] unmöglich. Dies gilt ebenfalls für die Bestimmung von  $\chi_C^{IR}$ . Folglich muss eine neue Methode entwickelt werden, um eine orientierungsunabhängige Quantifizierung von  $\chi_C^{IR}$  und NU-100 mit  $\mu$ FTIR zu ermöglichen.

### 3.3.1 Orientierungsunabhängige Quantifizierung von Additiven und Kristallinitätsgrad

Die Intensität einer Absorptionsbande hängt von einem Struktur- und Orientierungsfaktor ab. Die Absorptionsintensität der Eingangsstrahlung mit beliebigem Winkel zu MD, TD und ND kann als Funktion von  $A_{MD}$ ,  $A_{TD}$  und  $A_{ND}$  ausgedrückt werden, wobei jede Absorption von der Orientierung des Übergangsdipolmoments abhängig ist. Der Strukturfaktor ( $A_0$ ) beschreibt den Einfluss der Menge einer funktionellen Gruppe auf die Absorptionsintensität unabhängig der Orientierungsrichtung [94-96]. In Gleichung (18) ist  $A_0$  als Linearkombination von  $A_{MD}$ ,  $A_{TD}$  und  $A_{ND}$  dargestellt:

$$A_{MD} + A_{ND} + A_{TD} = A_0 \quad (18)$$

Mit Gleichung (18) kann nun die Linearkombination ( $\Sigma A_{\vec{v}}$ ) erstellt werden, die proportional zur Anzahl an Dipolen in einem definierten Volumen ist. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$A_{MD,\vec{v}} + A_{ND,\vec{v}} + A_{TD,\vec{v}} = \Sigma A_{\vec{v}} \quad (19)$$

Um die drei Absorptionen  $A_{MD}$ ,  $A_{TD}$  und  $A_{ND}$  zu erhalten, müssen zwei exakt orthogonal zueinander liegende Mikrotomschnitte, wie in Abbildung 51 dargestellt, angefertigt werden. Durch Verwendung von linear polarisierter Strahlung und orthogonalen elektrischen Feldvektoren erhält man für  $\text{cut}_{\perp}$  die Absorptionen  $A_{TD}$  und  $A_{ND}$  sowie für  $\text{cut}_{\parallel}$   $A_{MD}$  und  $A_{ND}$ .

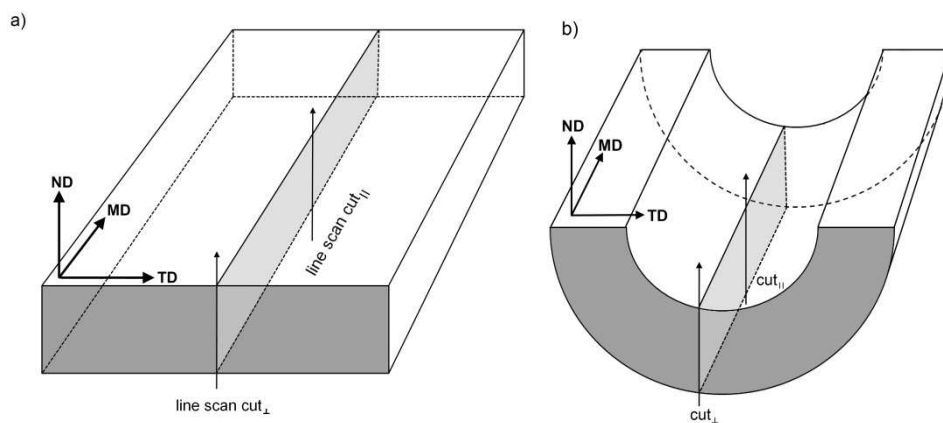


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Schnittrichtungen für a) Platten und b) Rohre

### 3.3.2 Quantifizierung anisotroper Additive

Zur Quantifizierung von orientierten Additiven mit anisotropem Aspektverhältnis wird das Verhältnis von der additivspezifischen Bande ( $\Sigma A_{\text{Additiv}}$ ) und der Referenzbande ( $\Sigma A_{\text{Referenz}}$ ) gebildet, welches direkt proportional zum Gehalt des Additivs ist:

$$\frac{\Sigma A_{\text{Additiv}}}{\Sigma A_{\text{Referenz}}} \sim \text{Gehalt}_{\text{Additiv}} \quad (20)$$

Mit dem Verhältnis der beiden Extinktionskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor erhält man Gleichung (26):

$$\frac{\Sigma A_{\text{Additiv}}}{\Sigma A_{\text{Referenz}}} = \frac{\epsilon_{\text{Referenz}}}{\epsilon_{\text{Additiv}}} \cdot \text{Gehalt}_{\text{Additiv}} \quad (21)$$

Um eine möglichst homogene Nukleierungsmittelverteilung zu erreichen, wurden kleine Spritzgussstäbe mit unterschiedlichem Nukleierungsmittelgehalt als Standards hergestellt. In Abbildung 52 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Stäbe gezeigt.

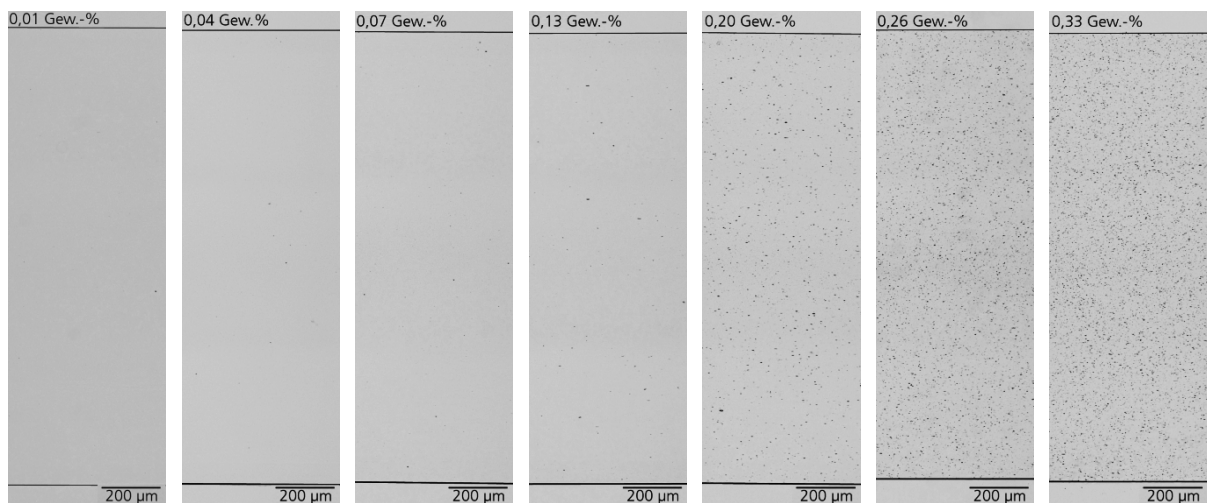


Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahme von Stäben mit unterschiedlichem Gehalt an NU-100

Die Abbildungen zeigen die gehaltsabhängige Agglomeratbildung in Form von dunklen Partikeln, die gleichmäßig über den gesamten Stab verteilt sind. Bis zu einem Gehalt von 0,13 Gew.-% sind nur sporadisch Agglomerate zu erkennen, die dann ab einem Gehalt von 0,20 Gew.-% signifikant zunehmen.

In Abbildung 53 sind die Profile des Summenparameters  $\Sigma A_{1628}/\Sigma A_{973}$  und die daraus erstellte Kalibrationskurve aufgetragen.

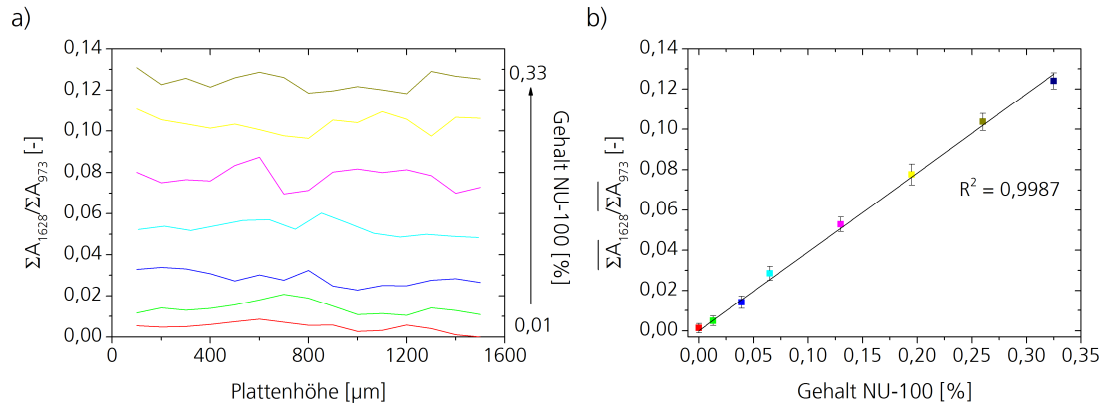


Abbildung 53: a) NU-100-Verteilung der spritzgegossenen PP-R-Stäbe und b) die daraus ermittelte Kalibrationskurve

Für jeden der hergestellten Standards ergibt sich eine gleichmäßige Verteilung von NU-100 über die Stabhöhe. Um dennoch Fehler aufgrund von Intensitätsschwankungen über die Stabhöhe zu minimieren, wurde  $\Sigma A_{1628}/\Sigma A_{973}$  eines jeden Line-Scans arithmetisch gemittelt und gegen den NU-100-Gehalt aufgetragen.  $\Sigma A_{1628}/\Sigma A_{973}$  verhält sich direkt proportional zu diesem Gehalt und kann daher für eine Quantifizierung verwendet werden.

### 3.3.3 Kristallinitätsbestimmung mit $\mu$ FTIR

Für die Bestimmung des Kristallinitätsgrads kann ebenfalls die neu entwickelte Methode verwendet werden. Kennt man das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten, ist eine quantitative Kristallinitätsbestimmung mit Gleichung (22) möglich:

$$X_C^{IR} [\%] = \frac{\varepsilon_{\text{Referenz}}}{\varepsilon_{\text{Kristallin}}} \cdot \frac{\Sigma A_{\text{Kristallin}}}{\Sigma A_{\text{Referenz}}} \cdot 100 \quad (22)$$

Das Verhältnis von  $\varepsilon_{\text{Referenz}}$  und  $\varepsilon_{\text{Kristallin}}$  muss empirisch mit Referenzmethoden wie Dichtemessungen, Dynamische Differenzkalorimetrie oder Röntgenbeugung bestimmt werden. Für die Bande  $841 \text{ cm}^{-1}$  von i-PP wurde von Lamberti et al. [97] ein Wert von 0,79 ermittelt.

Aufgrund von unterschiedlichen  $\varepsilon$  der einzelnen Kristallmodifikationen kann Polymorphismus einen signifikanten Einfluss auf IR-Kristallinitätsbanden haben [9, 98]. Daher müssen der Kristallinitätsgrad und die Polymorphenverteilung einer Probe mit einer Referenzmethode

analysiert werden. Infolgedessen wurden für PP-R<sub>Inj</sub>  $X_C^{DSC}$  und  $K_\beta$  profiliert und mit  $X_C^{IR}$  abgeglichen. Die Ergebnisse für  $X_C^{DSC}$  und  $K_\beta$  sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:  $X_C^{DSC}$  und  $K_\beta$  für PP-R<sub>Inj</sub>

| Zugstabhöhe [ $\mu\text{m}$ ] | $X_C^{DSC}$ [%] | $K_\beta$ [%] |
|-------------------------------|-----------------|---------------|
| 3600                          | 38,2            | 32,7          |
| 3300                          | 38,1            | 66,8          |
| 2800                          | 39,2            | 49,8          |
| 1900                          | 41,8            | 52,7          |
| 1800                          | 37,9            | 52,9          |
| 900                           | 39,4            | 54,9          |
| 400                           | 39,4            | 62,5          |
| 100                           | 34,6            | 31,4          |

Wie bereits erwähnt zeigen die Kristallinitätsbanden bei 998  $\text{cm}^{-1}$  und 841  $\text{cm}^{-1}$  unterschiedliche Profile. Außerdem konnte in Kapitel 3.1 für PP-H eine Abhängigkeit der Bande bei 998  $\text{cm}^{-1}$  von  $K_\beta$  gezeigt werden. In Abbildung 54 ist die Überlagerung von  $\Sigma A_{998}/\Sigma A_{973}$  und  $K_\beta$  dargestellt.

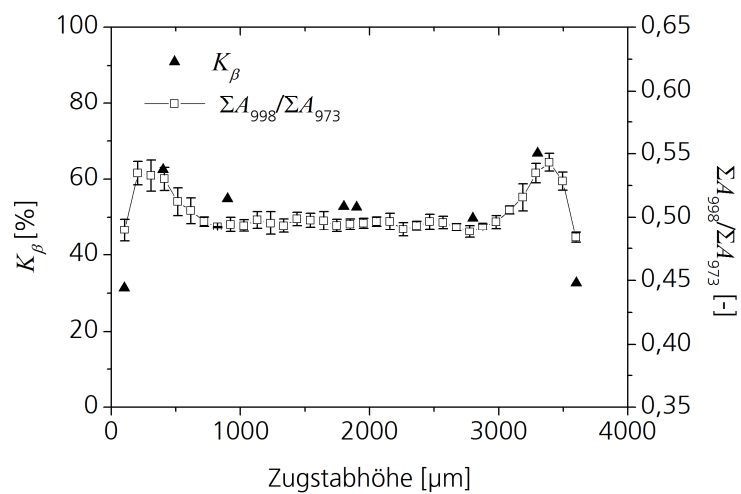


Abbildung 54: Überlagerung von  $\Sigma A_{998}/\Sigma A_{973}$  mit  $K_\beta$  für PP-R<sub>Inj</sub>

Die beiden Profile zeigen einen vergleichbaren Verlauf. Folglich wird die Schwingung der Bande  $998\text{ cm}^{-1}$  von  $K_\beta$  beeinflusst. Da die Intensität dieser Bande sowohl von  $K_\beta$  als auch  $X_C^{IR}$  beeinflusst wird, ist sie nicht geeignet, um den Verlauf von  $X_C^{IR}$  darzustellen. In Abbildung 55 ist die Überlagerung von  $\Sigma A_{841}/\Sigma A_{973}$  und  $X_C^{DSC}$  aufgezeigt.

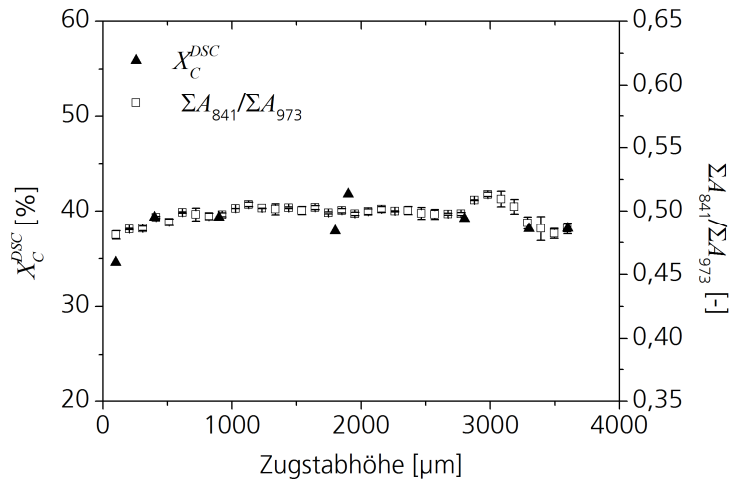


Abbildung 55: Überlagerung von  $\Sigma A_{841}/\Sigma A_{973}$  mit  $X_C^{DSC}$  für PP-R<sub>inj</sub>

Da die Profile einen übereinstimmenden Verlauf haben, wird die Bande bei  $841\text{ cm}^{-1}$  nur sehr gering von  $K_\beta$  beeinflusst und kann daher für eine direkte Bestimmung von  $X_C^{IR}$  verwendet werden. Durch Anwendung von Gleichung (22) und dem von Lamberti et al. ermittelten Proportionalitätsfaktor ist es möglich  $X_C^{IR}$  quantitativ zu berechnen. Für PP-R<sub>inj</sub> ergibt sich eine mittlere  $X_C^{IR}$  von  $39,3 \pm 0,2\%$ . Um den Wert zu validieren, wurden für  $X_C^{DSC}$  alle Messwerte über die Zugstabhöhe gemittelt. Es ergibt sich ein Mittelwert von  $38,6 \pm 1,9\%$ . Dies bestätigt die Notwendigkeit des Summenparameters und die Möglichkeit  $X_C^{IR}$  quantitativ zu bestimmen.

### 3.3.4 Fazit

Orientierte Moleküle zeigen je nach Grad der Orientierung eine richtungsabhängige Absorption von der IR-Strahlung. Grund dafür ist eine systembedingte Polarisierung der IR-Strahlung. Folglich kann eine Quantifizierung von orientierten Molekülen nicht auf herkömmliche Weise durchgeführt werden. Darüber hinaus ist auch eine Profilierung des Kristallinitätsgrads nicht möglich. Mit Hilfe linear polarisierter IR-Strahlung und orthogonaler Mikrotomschnitte wurde ein Summenparameter ermittelt, der proportional zur Anzahl an Dipolen in einem definierten Volumen ist. Mit diesem Parameter wurde erstmals eine Methode entwickelt, die eine orien-

---

tierungsunabhängige Quantifizierung ermöglicht. Die Anwendbarkeit dieser neuen Methode wurde anhand einer Spritzgussprobe bestätigt.

Wie für PP-H wurde auch für PP-R eine Abhängigkeit der Bande bei  $998\text{ cm}^{-1}$  von  $K_\beta$  festgestellt. Im Fall von PP-R zeigte die Kristallinitätsbande bei  $841\text{ cm}^{-1}$  nur einen geringen Einfluss von  $K_\beta$  und ermöglichte damit eine quantitative Bestimmung von  $X_C^{IR}$ .



### 3.4 Charakterisierung von Rohren aus un- und $\beta$ -nukleiertem PP-R im Ausgangszustand

In diesem Kapitel werden Rohre aus unnukleiertem (PP-R<sub>0</sub>) und  $\beta$ -nukleiertem (PP-R <sub>$\beta$</sub> ) PP-R hinsichtlich der molekularen Orientierung sowie der Kristallinitäts- und Polymorphenverteilung untersucht. Um das Alterungsverhalten beurteilen zu können, sollen zusätzlich zu den morphologischen Parametern auch der Gehalt und die Verteilung von Additiven untersucht werden.

#### 3.4.1 Morphologische Charakterisierung

Eine direkte Aussage über die Morphologie eines Bauteils lässt sich mit PLM erzielen. Abbildung 56 zeigt PLM-Aufnahmen über den Querschnitt von PP-R<sub>0</sub> und PP-R <sub>$\beta$</sub> , orthogonal und parallel zur Extrusionsrichtung.

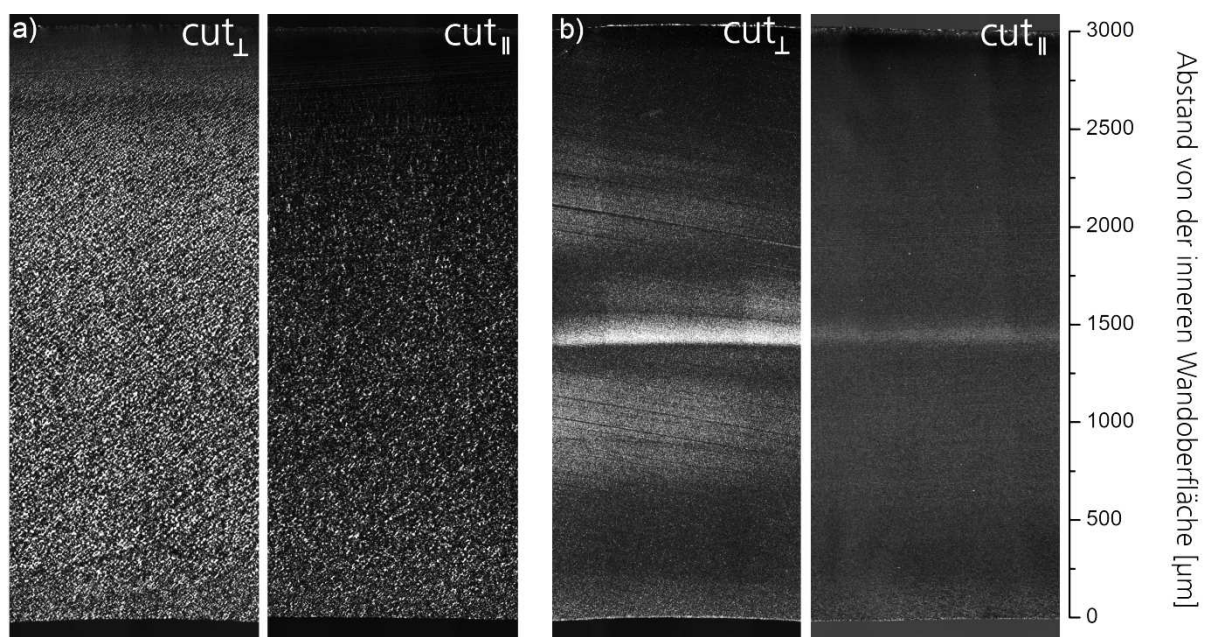


Abbildung 56: PLM-Aufnahmen über den Querschnitt der Rohre a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R <sub>$\beta$</sub>

Die PLM-Aufnahmen verdeutlichen die maßgebliche Beeinflussung der Morphologie durch das Nukleierungsmittel. Dabei sind die Strukturen vergleichbar mit den gepressten Platten. PP-R<sub>0</sub> weist eine deutlich gröbere Sphärolithstruktur mit einer konstanten Abnahme der Sphärolithgröße von der inneren Wandoberfläche zur Außenseite auf (kontinuierlicher Hell→Dunkel-Verlauf), mit einer mittleren Sphärolithgröße von etwa 30 µm. PP-R <sub>$\beta$</sub>  zeigt dagegen eine nahezu konstante Sphärolithgrößenverteilung über die gesamte Rohrwandung. Eine

quantitative Bestimmung der Sphärolithgröße ist nicht möglich, da die Strukturen deutlich kleiner als 1  $\mu\text{m}$  sind und mit dem Lichtmikroskop beugungsbedingt nur eine Auflösung von minimal 0,5  $\mu\text{m}$  erzielt werden kann.

Zwischen  $\text{cut}_{\perp}$  und  $\text{cut}_{\parallel}$  ergeben sich deutliche Unterschiede bezüglich der Helligkeitsverteilung über die Rohrwand. Im Fall von PP-R<sub>0</sub> ergeben sich geringe Helligkeitsunterschiede an der Wandungsinnenseite, die in Richtung Außenoberfläche konstant zunehmen. Bezüglich der Sphärolithstruktur können keine Unterschiede zwischen den beiden Schnittrichtungen festgestellt werden.

PP-R <sub>$\beta$</sub>  weist dagegen über die gesamte Rohrwand Intensitätsunterschiede auf. Auffällig ist der helle Streifen in der Rohrwandmitte. Im Gegensatz zu dem symmetrischen Verlauf in  $\text{cut}_{\parallel}$  ergibt sich für  $\text{cut}_{\perp}$  zur Innenseite der Rohrwand eine scharfe Grenze, während der Übergang in Richtung Rohraußenseite eher fließend ist. Eine mögliche Erklärung könnten Orientierungs- oder Kristallinitätsunterschiede sein.

Aufgrund der feinen Struktur von PP-R <sub>$\beta$</sub>  lässt sich mit PLM keine Aussage über die Polymorphenverteilung treffen. Die beiden Rohre wurden daher mit DSC untersucht. In Tabelle 4 sind die Werte für  $X_c^{DSC}$  und  $K_{\beta}$  zusammengefasst.

Tabelle 4:  $X_c^{DSC}$  und  $K_{\beta}$  für PP-R<sub>0</sub> und PP-R <sub>$\beta$</sub>

| Abstand von der<br>inneren<br>Wandoberfläche [ $\mu\text{m}$ ] | PP-R <sub>0</sub> | PP-R <sub><math>\beta</math></sub> |                 |
|--|-------------------|------------------------------------|-----------------|
|  | $X_c^{DSC}$ [%]   | $X_c^{DSC}$ [%]                    | $K_{\beta}$ [%] |
| 2800   | 35,4              | 35,8                               | 26,5            |
| 2200   | 37,5              | 39,3                               | 53,4            |
| 1600   | 36,9              | 38,6                               | 57,0            |
| 1200   | 37,6              | 40,4                               | 58,3            |
| 600  | 37,6              | 40,9                               | 59,8            |
| 0  | 38,4              | 40,4                               | 60,2            |

In Abbildung 57 ist  $X_C^{DSC}$  als Funktion der Rohrwandposition für PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> wiedergegeben.

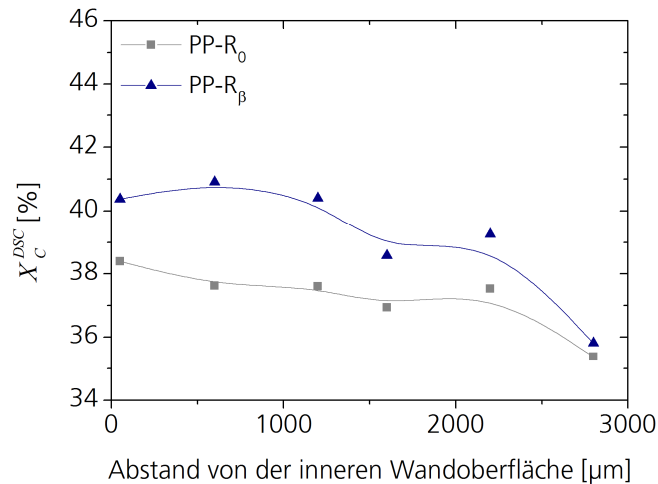


Abbildung 57:  $X_C^{DSC}$  über die Rohrwand von PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub>

Es zeigen sich quantitativ deutliche Unterschiede. Der Verlauf über die Rohrwand ist zwar vergleichbar, allerdings ist  $X_C^{DSC}$  von PP-R<sub>β</sub> erwartungsgemäß höher. An der Außenseite ist  $X_C^{DSC}$  bei beiden Rohren nahezu identisch, da in diesem Bereich eine schockartige Abkühlung der Polymerschmelze erfolgt und demnach NU-100 nur bedingt Wirkung zeigt. Folglich ist in der Randzone auch  $K_β$  entsprechend gering. In Abbildung 58 ist  $K_β$  über die Rohrwand von PP-R<sub>β</sub> dargestellt.

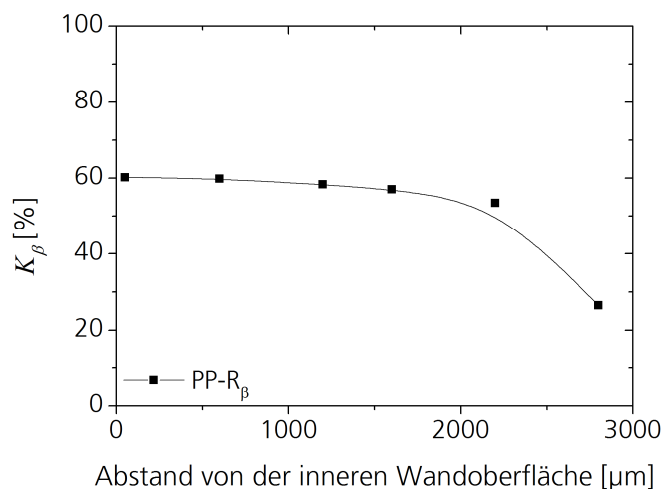


Abbildung 58:  $K_β$  über die Rohrwand von PP-R<sub>β</sub>

$K_\beta$  zeigt eine leichte Abnahme von der Wandungsinnen- zur Wandungsaußenseite mit einem starken Abfall unmittelbar an der Außenoberfläche. Der über weite Teile konstante Verlauf von  $K_\beta$  über die Rohrwand belegt eine gleichmäßige Nukleierung durch NU-100.

Die Profile von  $X_C^{IR}$  für PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> sind in Abbildung 59 wiedergegeben.

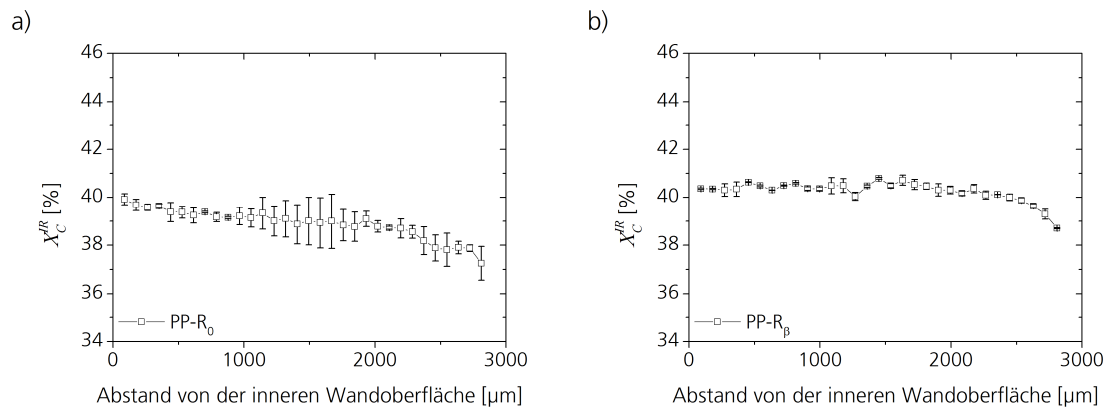


Abbildung 59:  $X_C^{IR}$  über die Rohrwand von a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R<sub>β</sub>

Auch hier zeigen beide Rohre ein  $X_C^{IR}$ -Profil mit einem Minimum an der Außenseite der Rohrwand. Das  $X_C^{IR}$ -Profil für PP-R<sub>β</sub> verläuft nahezu konstant über die Rohrwand, was auf eine spontane Kristallisation durch das Nukleierungsmittel zurückzuführen ist. Auffällig ist zudem eine leichte Abnahme von  $X_C^{IR}$  bei PP-R<sub>β</sub> in der Rohrwandmitte mit einem fließenden Anstieg in Richtung Außenoberfläche, vergleichbar zur PLM-Aufnahme in Abbildung 56b. Mittels DSC konnte dieser Verlauf ebenfalls bestätigt werden, jedoch mit einer geringen örtlichen Auflösung (Abbildung 57).

Im Fall von PP-R<sub>0</sub> ergibt sich für  $X_C^{IR}$  ein kontinuierlicher Anstieg von der Außen- zur Innenoberfläche mit einem deutlich inhomogeneren Verlauf, erkennbar an den großen Fehlerbalken. Die Schwankungen sind in der Wandmitte besonders stark ausgeprägt, was durch eine ungleichmäßige Kristallisation erklärt werden kann.

Als letzter morphologischer Parameter wurde die Orientierung der Polymerketten in drei Dimensionen profiliert. Für PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> ergeben sich die in Abbildung 60 dargestellten Verläufe.

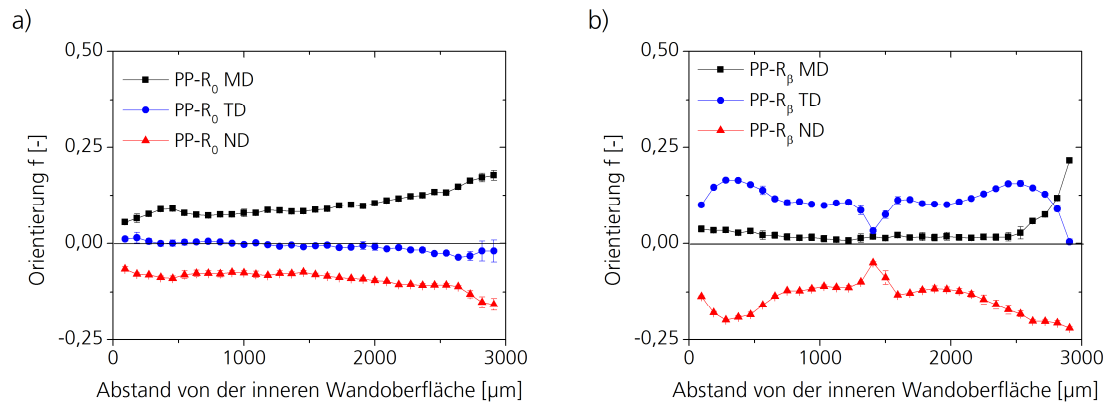


Abbildung 60: Polymerkettenorientierung in drei Dimensionen von a)  $\text{PP-R}_0$  und b)  $\text{PP-R}_\beta$

Die MD-Orientierung der Polymerketten in  $\text{PP-R}_0$  nimmt monoton von der Innen- zur Außenoberfläche zu, während für ND ein gegenläufiges Verhalten beobachtet wird. Dies wird verursacht durch das Scherfeld der Extrusion und die Tatsache, dass von außen nach innen gekühlt wird. In TD wird nahezu keine Orientierung beobachtet. Für  $\text{PP-R}_\beta$  ergibt sich dagegen ein deutlich komplizierteres Orientierungsprofil. Während an der inneren Oberfläche und in der Mitte keine Vorzugsrichtung beobachtet werden kann, ergibt sich an der äußeren Oberfläche ein steiler Anstieg in MD. Die Orientierungen in TD und ND verlaufen analog zu PP2-D63 (Kapitel 3.1.3) v-förmig, weisen ebenfalls in der Rohrwandmitte keine Vorzugsrichtung und damit ein isotropes Kristallwachstum auf.

### 3.4.1.1 Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit

Um den Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit auf die morphologischen Parameter zu untersuchen, wurden Rohre aus den Compounds PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> mit doppelter Extrusionsgeschwindigkeit hergestellt. Von besonderem Interesse ist die Auswirkung der Geschwindigkeitsänderung auf die molekulare Orientierung, den sphärolithischen Gefügebau sowie eventuelle Kristallinitätsunterschiede. In Abbildung 61 ist ein PLM-Ausschnitt der Rohrwandinnenseite von orthogonalen Mikrotomschnitten für PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>0,v2</sub> dargestellt. In diesem Bereich werden die größten Sphärolithe und damit die größten Unterschiede der Sphärolithstruktur erwartet. Obwohl sich insbesondere im Bereich der Rohrwandaußenseite Einflüsse der Extrusionsgeschwindigkeit ergeben, ist dieser strukturlose Bereich mit PLM nur schwer zu analysieren, weshalb an dieser Stelle auf eine Darstellung verzichtet wird.

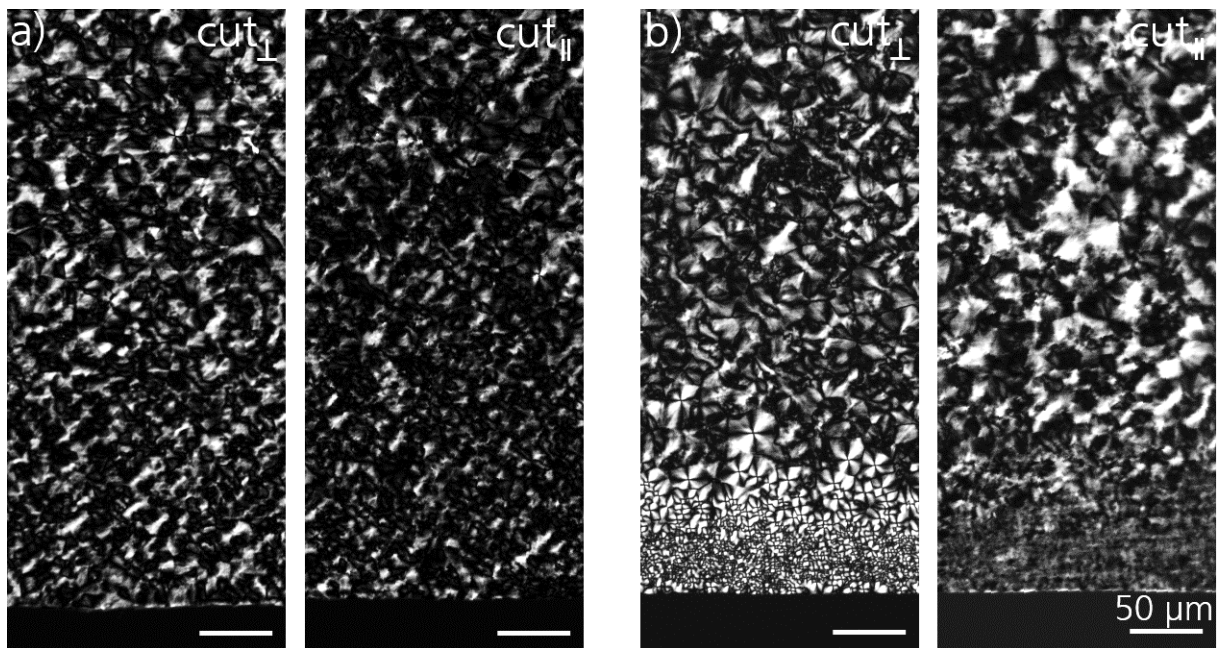


Abbildung 61: PLM-Aufnahme von der Wandungsinnenseite von a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R<sub>0,v2</sub>

Vergleicht man die beiden Rohre, fällt ein Unterschied in der Randzone auf. Während PP-R<sub>0</sub> lediglich Intensitätsunterschiede aufweist, ergibt sich im Fall von PP-R<sub>0,v2</sub> in den ersten 100 µm eine gänzlich unterschiedliche Sphärolithstruktur. Für PP-R<sub>0,v2</sub> cut<sub>⊥</sub> bildet sich in diesem Bereich ein normal sphärolithisches Gefüge mit einem hohen  $\Delta n$  aus, während für cut<sub>∥</sub> eine nahezu strukturlose Zone beobachtet wird. Die hohe  $\Delta n$  könnte auf eine scherinduzierte Bildung von  $\beta$ -Kristalliten deuten, welche durch Verwendung eines  $\lambda$ -Plättchens nachgewiesen werden kann. In Abbildung 62 ist die PLM-Aufnahme von PP-R<sub>0,v2</sub> cut<sub>⊥</sub> mit einem  $\lambda$ -Plättchen wiedergegeben.



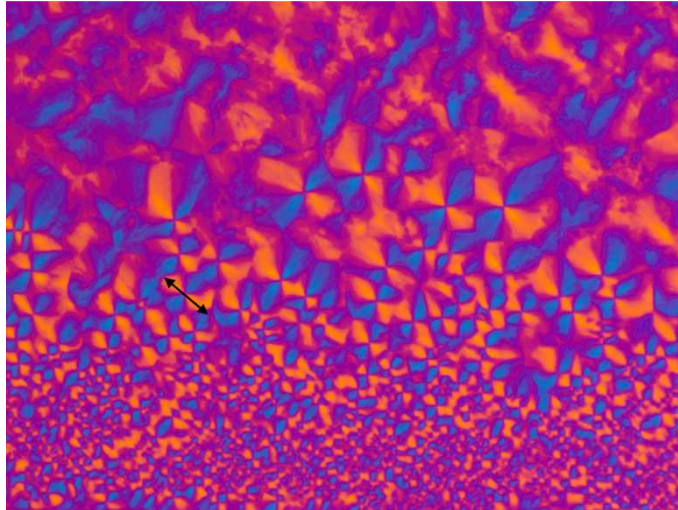


Abbildung 62: Vergrößerte PLM-Aufnahme mit  $\lambda$ -Plättchen von Abbildung 61b cut<sub>⊥</sub>

Anhand der für optisch positive Sphärolithe typischen gelben Farbe im zweiten und vierten Quadranten handelt es sich jedoch nicht wie angenommen um  $\beta$ -, sondern um  $\alpha$ -Sphärolithe.

Für eine genauere Untersuchung der sphärolithischen Randstruktur wurden mehrere Mikrotom-schnitte zwischen cut<sub>⊥</sub> und cut<sub>∥</sub> in einem Winkel von jeweils 22,5 ° angefertigt. In Abbildung 63 sind PLM-Ausschnitte in Abhängigkeit des Betrachtungswinkels dargestellt.

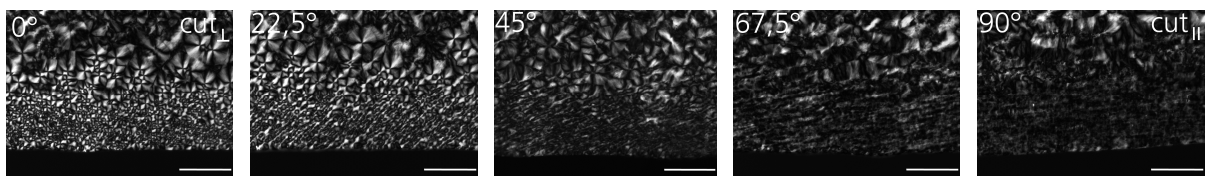


Abbildung 63: Richtungsabhängige Sphärolithstruktur von PP-R<sub>0,v2</sub>; Der Messbalken entspricht 50  $\mu$ m

Zum einen erkennt man den mit zunehmendem Betrachtungswinkel kontinuierlichen Verlauf von Hell nach Dunkel und zum anderen die parallel verlaufende Deformation der Sphärolithe. Demnach bilden sich aufgrund des erhöhten Scherfelds zylindrische Sphärolithstrukturen aus [65, 90].

In Abbildung 64 sind die PLM-Aufnahmen für PP- $R_\beta$  und PP- $R_{\beta,v2}$  gezeigt.

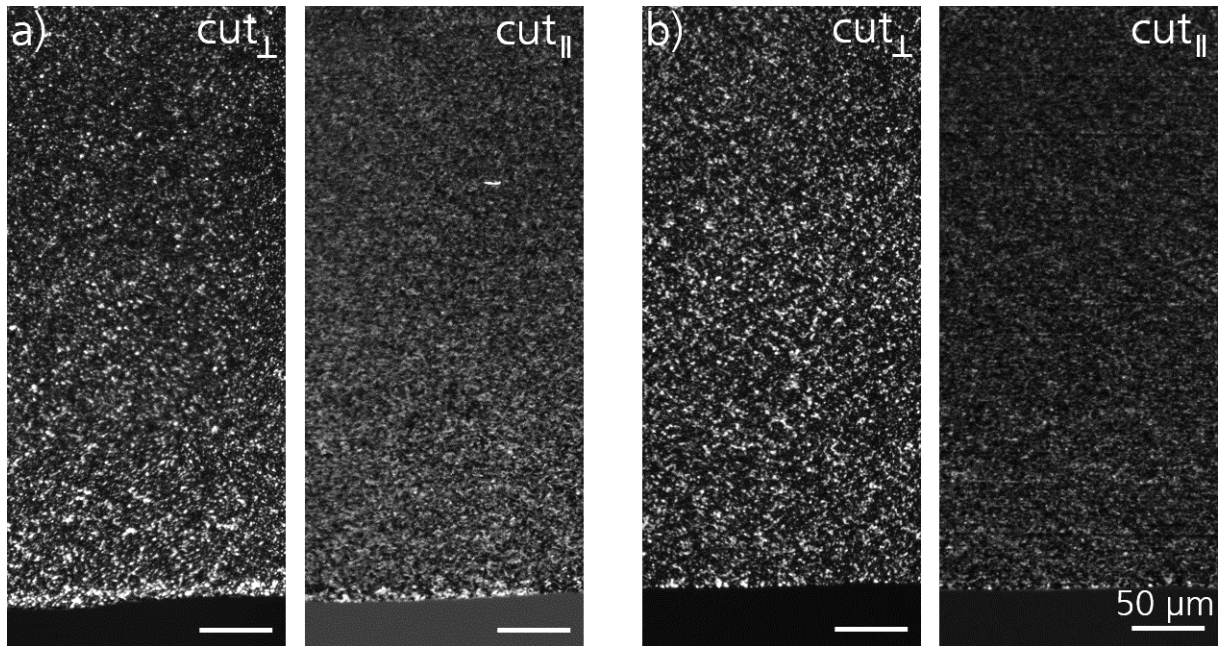


Abbildung 64: PLM-Aufnahme von der Wandungsinnenseite von a) PP- $R_\beta$  und b) PP- $R_{\beta,v2}$

Es zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen PP- $R_\beta$  und PP- $R_{\beta,v2}$ . Unabhängig der Extrusionsgeschwindigkeit ergibt sich für  $\text{cut}_\parallel$  eine dunklere und etwas feinere Struktur.

In Abbildung 65 sind die richtungsabhängigen PLM-Aufnahmen für PP- $R_{\beta,v2}$  dargestellt.

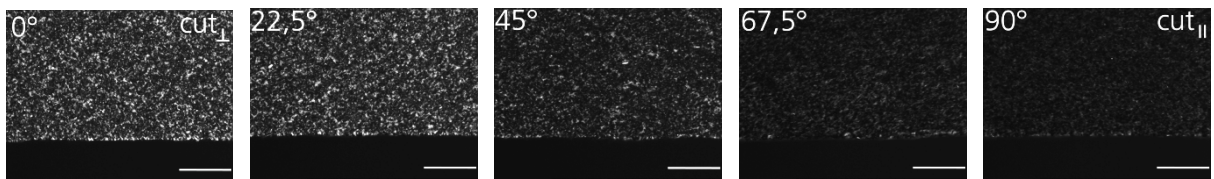


Abbildung 65: Richtungsabhängige Sphärolithstruktur von PP- $R_{\beta,v2}$ ; Der Messbalken entspricht  $50 \mu\text{m}$

Wie zuvor beschrieben werden auch für PP- $R_{\beta,v2}$  mit zunehmendem Drehwinkel eine konstante Helligkeitsabnahme sowie eine feiner werdende Morphologie zwischen  $\text{cut}_\perp$  und  $\text{cut}_\parallel$  beobachtet.

Eine Erhöhung der Extrusionsgeschwindigkeit sollte sich nicht nur auf die kristallinen Überstrukturen, sondern auch auf die molekulare Orientierung auswirken. In Abbildung 66 ist eine Überlagerung der Polymerkettenorientierung der vier Rohrtypen dargestellt.



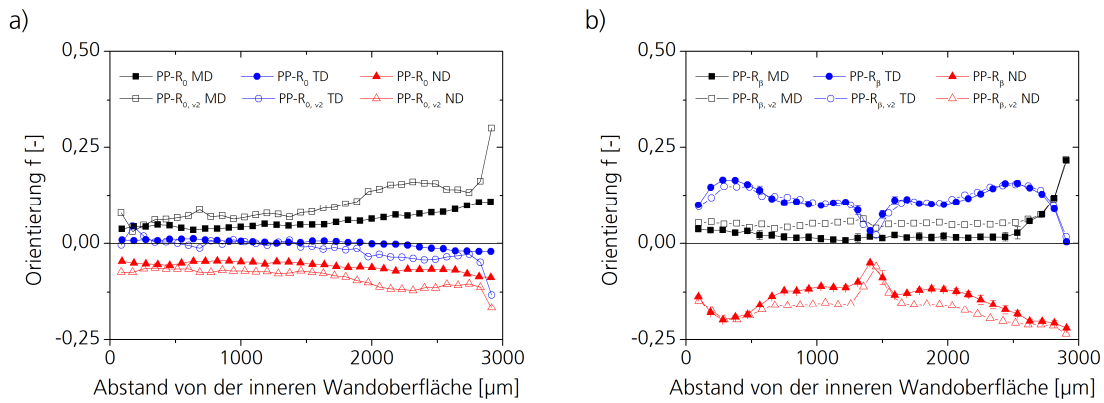


Abbildung 66: Kettenorientierung in drei Dimensionen von a)  $PP-R_0$  vs.  $PP-R_{0,v2}$  und b)  $PP-R_\beta$  vs.  $PP-R_{\beta,v2}$

Für  $PP-R_0$  und  $PP-R_{0,v2}$  ergibt sich tendenziell eine erhöhte Orientierung in MD mit signifikanten Unterschieden in den äußeren Bereichen der Rohrwand. In den äußeren 100  $\mu m$  der inneren und äußeren Wandoberfläche bewirkt eine Verdopplung der Extrusionsgeschwindigkeit eine doppelt so hohe Orientierung in MD, was durch die PLM-Aufnahmen aus Abbildung 63 bestätigt wird. Die Kettenorientierung von  $PP-R_\beta$  und  $PP-R_{\beta,v2}$  deutet dagegen auf einen geringen Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit. Bis auf eine leicht erhöhte Orientierung in MD im Inneren der Rohrwand können keine Unterschiede zwischen den beiden Geschwindigkeitsniveaus festgestellt werden. Als weiterer morphologischer Parameter wurde  $\chi_C^{IR}$  untersucht und in Abbildung 67 dargestellt.

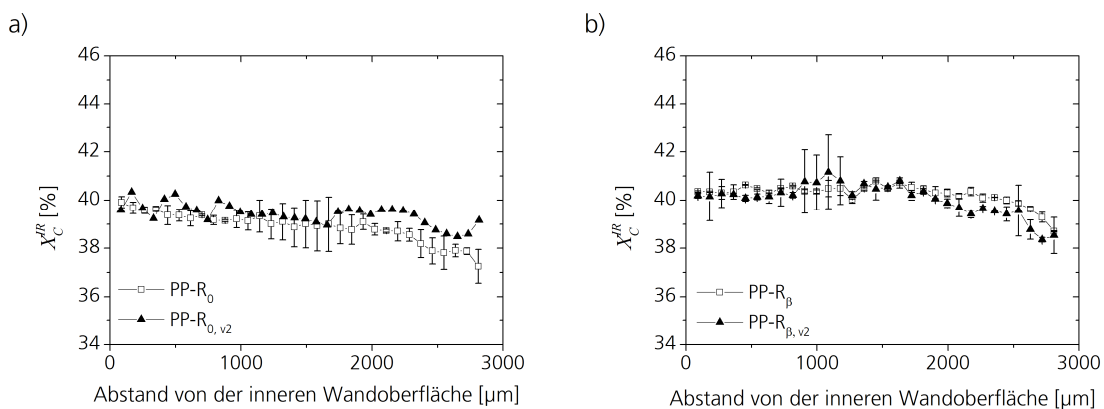


Abbildung 67:  $\chi_C^{IR}$  von a)  $PP-R_0$  vs.  $PP-R_{0,v2}$  und b)  $PP-R_\beta$  vs.  $PP-R_{\beta,v2}$

Für beide Rohrtypen werden über die gesamte Rohrwand keine wesentlichen Unterschiede beobachtet. Lediglich für  $PP-R_{0,v2}$  ergibt sich eine erhöhte  $\chi_C^{IR}$  in der äußeren Randschicht, was sich mit einer scherinduzierten Kristallisation erklären lässt [99].

### 3.4.2 Additivbestimmung

Für PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> wurden die mit  $\mu$ FTIR ermittelbaren Additive Irganox 1010 und NU-100 orts aufgelöst bestimmt.

#### 3.4.2.1 Quantifizierung von Irganox 1010 mit $\mu$ FTIR

Zur Bestimmung des Gehalts an Irganox 1010 wurde die in 5.1.2.1 dargestellte Kalibrationskurve verwendet. Abbildung 68 zeigt die örtlich aufgelöste Verteilung von Irganox 1010 über die Rohrwand von PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub>.

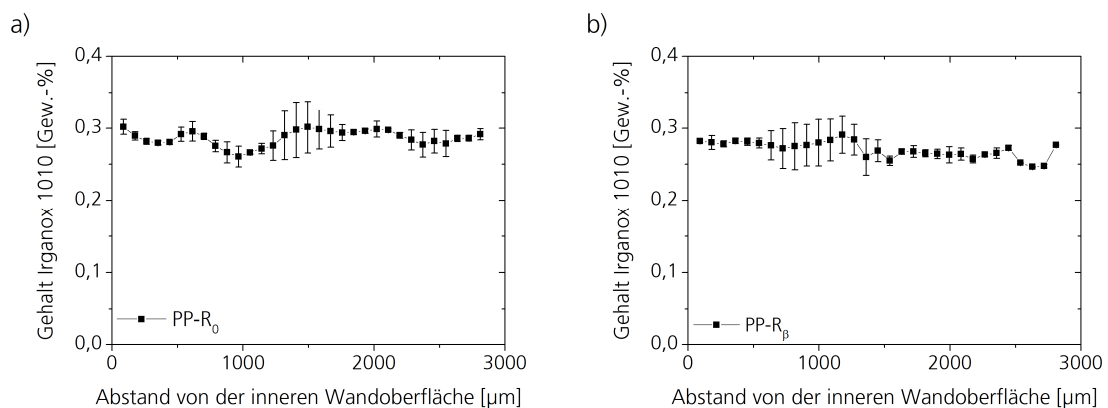


Abbildung 68: Stabilisatorverteilung über die Rohrwand von a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R<sub>β</sub>

PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> zeigen eine homogene Verteilung des Stabilisators über die Rohrwand mit leichten Schwankungen des Gehalts in der Rohrwandmitte. Für beide Rohre ist eine näherungsweise identische Verteilung zu erwarten, da sie auf der Basis desselben stabilisierten PP-R hergestellt wurden. Durch Mittelung über die Rohrwandung ergibt sich für PP-R<sub>0</sub> ein Stabilisatorgehalt von  $0,29 \pm 0,01$  Gew.-% und für PP-R<sub>β</sub> ein solcher von  $0,27 \pm 0,01$  Gew.-%. Ein Grund für die dennoch auftretenden Gehaltsschwankungen könnte die unterschiedliche  $X_C^{IR}$  und Sphärolithgröße sein, da Irganox 1010 sich vor allem in den amorphen Bereichen befindet [100].

### 3.4.2.2 Quantifizierung von NU-100 mit $\mu$ FTIR

Da Agglomerate des NU-100 einen erheblichen Einfluss auf die Morphologie haben [47-50], wurden zunächst lichtmikroskopische Aufnahmen von PP- $R_\beta$  betrachtet. In Abbildung 69 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme von PP- $R_\beta$  in Abhängigkeit der Extrusionsrichtung dargestellt.

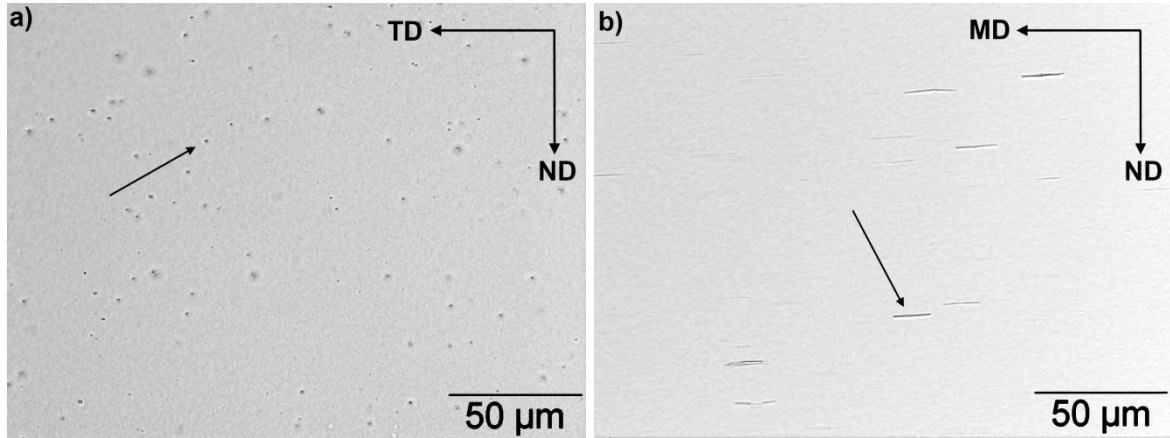


Abbildung 69: Lichtmikroskopische Aufnahme von PP- $R_\beta$  a) orthogonal und b) parallel zur Extrusionsrichtung

Wie bei den Platten können auch in PP- $R_\beta$  dunkle Partikel beobachtet werden. Bei der Betrachtung von zwei orthogonalen Mikrotomschnitten, erkennt man in Extrusionsrichtung orientierte NU-100-Kristallite.

Zur Bestimmung des Gehalts an NU-100 und dessen Orientierung in der Polymermatrix wird die in Kapitel 3.3.2 beschriebene Methode angewendet. Da der Winkel  $\alpha_{\bar{v}}$  zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Kettenhauptachse unbekannt ist, muss  $\alpha_{1628}$  erst berechnet werden.

Für vollständig ausgerichtete Moleküle in einer definierten Richtung tendiert  $f$  gegen eins [86]. Aus Abbildung 69 ergibt sich eine vollständige Orientierung von NU-100 in MD, wodurch  $f_{MD}$  als Wert eins angenommen werden kann. Zur Berechnung von  $f_{MD}$  kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$f_{MD} = \frac{\frac{A_{MD,\bar{v}}}{A_{ND,\bar{v}}} - 1}{\frac{A_{MD,\bar{v}}}{A_{ND,\bar{v}}} + 2} \cdot \frac{D_0 + 2}{D_0 - 1} \quad (23)$$

Die beiden Absorptionen  $A_{MD,1628}$  und  $A_{ND,1628}$  können mit  $\mu$ FTIR bestimmt werden.  $A_{ND,1628}$  zeigt keine Absorption im IR-Spektrum, wodurch das Verhältnis von  $A_{MD,1628}$  und  $A_{ND,1628}$  gegen  $\infty$  tendiert. Damit kann Gleichung (23) wie folgt vereinfacht werden:

$$f_{\text{MD}} = \frac{D_0 + 2}{D_0 - 1} \quad (24)$$

Um Gleichung (24) zu lösen, muss  $D_0$  gegen  $\infty$  tendieren. Mit dieser Annahme und Gleichung (25) ergibt sich für  $\alpha_{1628}$  der Wert null.

$$D_0 = 2 \cot^2 \alpha_{1628} \quad (25)$$

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurde der Gehalt von NU-100 mit je zwei Schnitten von  $\text{cut}_{\perp}$  und  $\text{cut}_{\parallel}$  berechnet und gemittelt. In Abbildung 70 sind die Orientierung in drei Dimensionen und der Gehalt von NU-100 über die Rohrwand von PP- $R_{\beta}$  dargestellt.

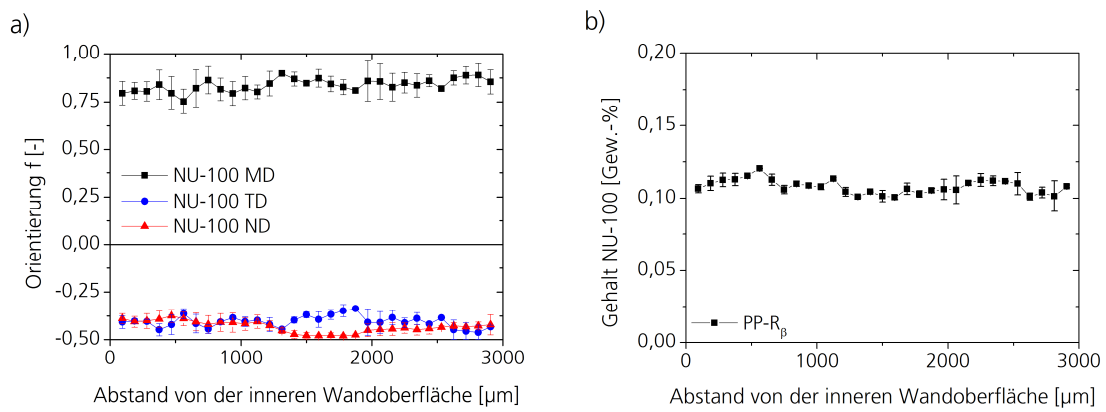


Abbildung 70: a) Orientierung und b) Verteilung von NU-100 über die Rohrwand von PP- $R_{\beta}$

Die Orientierungsmessungen bestätigen die lichtmikroskopischen Ergebnisse aus Abbildung 69 und ergeben ebenfalls eine hohe Orientierung von NU-100 in MD. Der Gehalt an NU-100 ist gleichmäßig über die Rohrwand verteilt, sorgt somit für eine spontane Nukleierung und folglich für ein konstantes  $\chi_c^{LR}$ -Profil. Durch Mittelwertbildung wurde ein Gehalt von 0,11 Gew.-% bestimmt.

### 3.4.2.3 Bestimmung der Gehalte an NU-100 und Irganox 1010 mit Referenzmethoden

Zur Validierung der mittels  $\mu\text{FTIR}$  ermittelten Additivgehalte beziehungsweise Additivverteilungen in PP- $R_\beta$ , wurden die Oxidations-Induktionszeit (OIT), die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und die Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) als Referenzmethoden eingesetzt.

#### Oxidations-Induktionszeit

Die Aussagekraft der OIT-Messungen ist stets von der Art der eingesetzten Additive abhängig. So sind beispielsweise phenolische Langzeitstabilisatoren im Gegensatz zu sterisch-gehinderten Aminen leicht charakterisierbar, und es existiert eine direkte Proportionalität zwischen der OIT und dem Gehalt des Stabilisators. Der Stabilisierungszustand aller Rohrchargen wurde anhand von OIT-Messungen an über der Rohrwand verteilten Mikrotomschnitten ermittelt und ist in Abbildung 71 dargestellt.

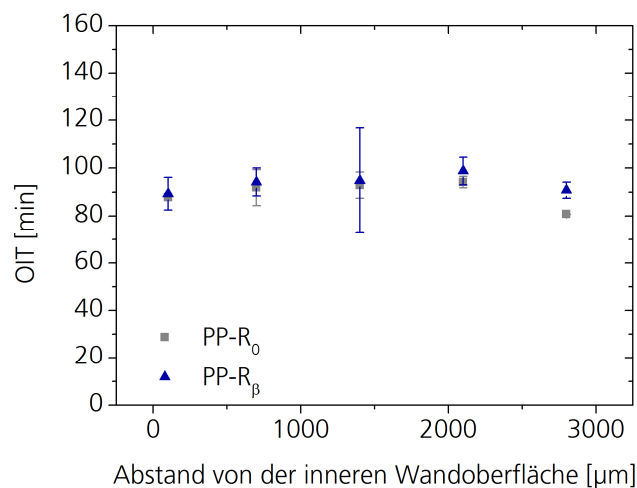


Abbildung 71: Verläufe der OIT über der Rohrwand von PP- $R_0$  und PP- $R_\beta$

Mit OIT-Werten größer 80 min verfügen die Rohre über eine praxisübliche Stabilisierung. Die Rohre zeigen nahezu identische konstante Verläufe über die Wandung mit minimal geringeren Werten in den Randbereichen. Aufgrund der Gegenwart von Irganox 1010, 1330 und Irgafos 168 wurde auf eine Kalibration der OIT-Werte verzichtet.

## Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Stabilisatoren Irganox 1010, Irganox 1330 und Irgafos 168 sowie eventuelle Abbauprodukte wurden nach Extraktion aus der Polymermatrix mit HPLC bestimmt. Das Chromatogramm der mittels HPLC bestimmbaren Additive aus PP-R<sub>β</sub> ist in Abbildung 81 veranschaulicht.

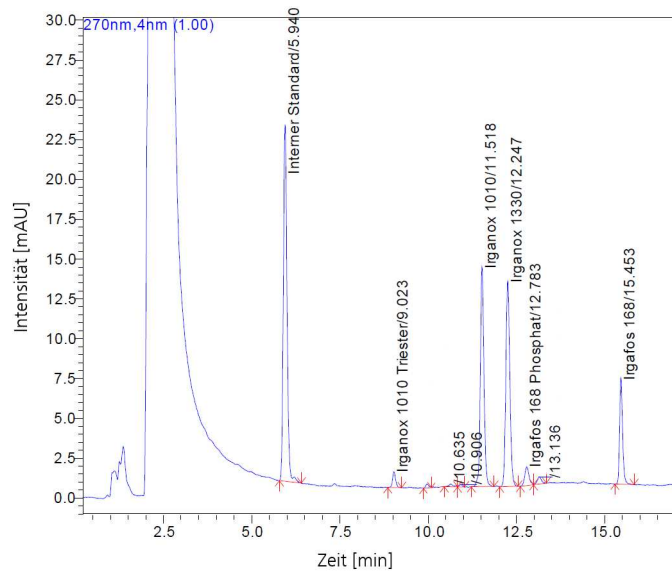


Abbildung 72: HPLC-Chromatogramm von PP-R<sub>β</sub> im Ausgangszustand

Anhand des Chromatogramms konnte außer den erwarteten Stabilisatoren auch der Triester von Irganox 1010 bestimmt werden. Des Weiteren ist eine durch den Herstellungsprozess auftretende Oxidation von Irgafos 168 von Phosphit zu Phosphat erkennbar. Der eingesetzte Gehalt an Irgafos 168 kann über die Summe von Irgafos 168 Phosphit und Phosphat ( $\Sigma$  Irgafos 168) ermittelt werden, da diese konstant bleibt [101]. Tabelle 5 zeigt die bestimmten Additivgehalte.

Tabelle 5: Mit Extraktion → HPLC bestimmter Additivgehalt in PP-R<sub>β</sub>

| Additiv               | Gehalt [Gew.-%] |
|-----------------------|-----------------|
| Irganox 1010          | 0,27 ± 0,01     |
| Irganox 1010 Triester | 0,02 ± 0,01     |
| Irganox 1330          | 0,21 ± 0,01     |
| Irgafos 168 Phosphit  | 0,11 ± 0,01     |
| Irgafos 168 Phosphat  | 0,05 ± 0,01     |
| $\Sigma$ Irgafos 168  | 0,16 ± 0,02     |

Mittels Extraktion→HPLC wurden die primären AO Irganox 1010 und Irganox 1330 sowie das sekundäre AO Irgafos 168 bestimmt. Etwa ein Drittel von Irgafos 168 Phosphit wurde bereits während der Verarbeitung zu Irgafos 168 Phosphat oxidiert.

### Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Als eine weitere Referenzmethode zur quantitativen Bestimmung von Additiven kann  $^1\text{H}$ -NMR verwendet werden. Dabei ist es möglich die Quantifizierung ohne Kalibration durchzuführen [102]. Dazu wurden etwa 5 g von PP- $R_{\beta}$  in einer Kryomühle zu einem feinen Pulver gemahlen. Das Pulver sowie die Reinsubstanzen von NU-100, Irganox 1010, Irganox 1330 und Irgafos 168 wurden in Tetrachlorethan gelöst und bei 90 °C mit  $^1\text{H}$ -NMR untersucht. In Abbildung 73 sind die Strukturen und die ausgewerteten Protonen der Additive dargestellt.

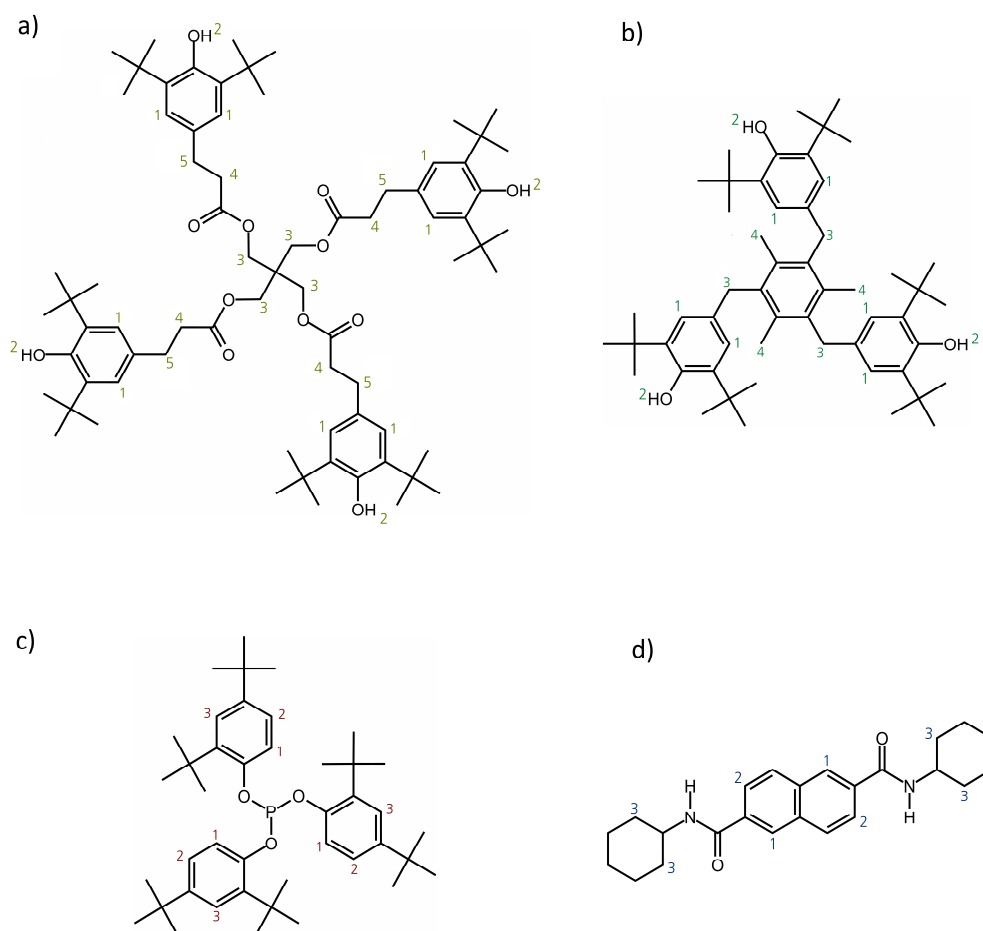


Abbildung 73: Strukturen von a) Irganox 1010, b) Irganox 1330, c) Irgafos 168 und d) NU-100

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Additive und des PP- $\text{R}_\beta$  werden in Abbildung 74 gezeigt.

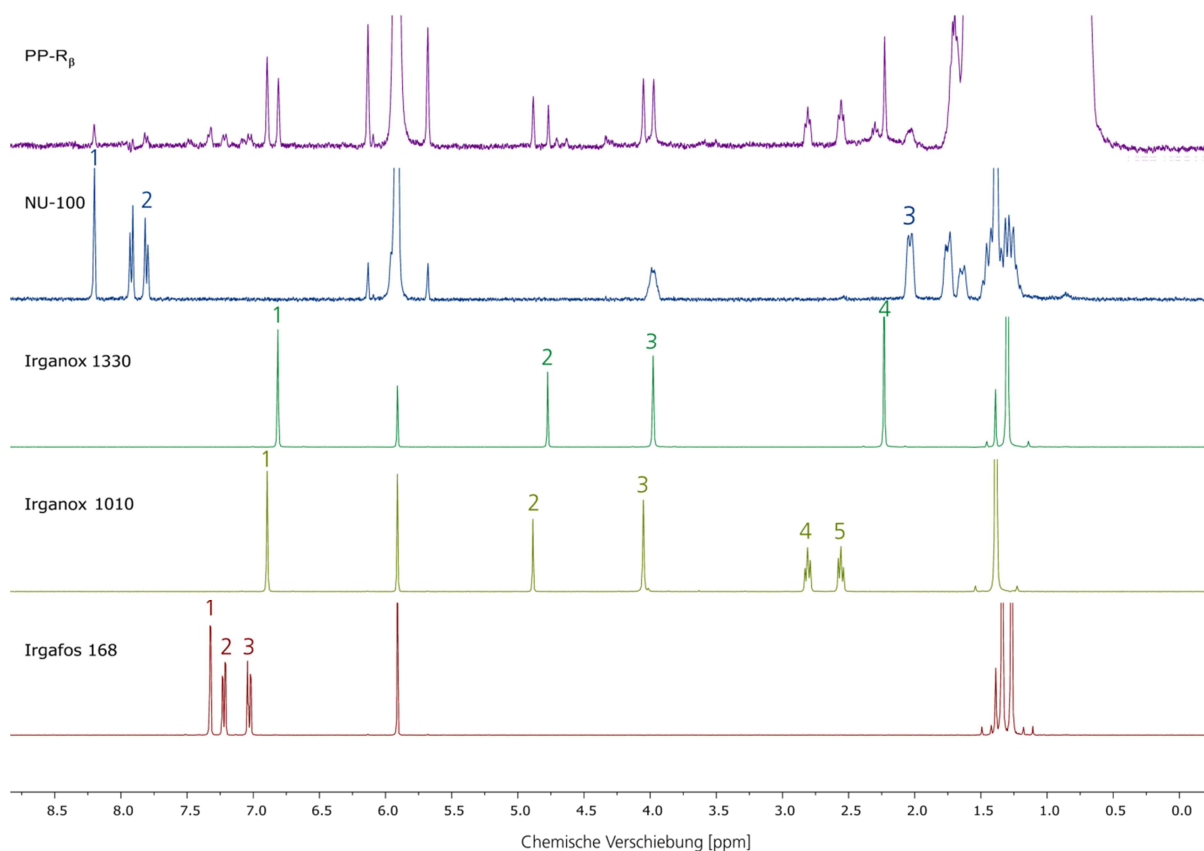


Abbildung 74:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von PP- $\text{R}_\beta$ , Irganox 1010, Irganox 1330, Irgafos 168 und NU-100

Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ergibt sich, dass mindestens ein charakteristisches Signal für jedes Additiv im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PP- $\text{R}_\beta$  selektiv auswertbar ist. In Tabelle 6 sind die zur Quantifizierung verwendeten Signale und deren integrale Intensitäten für jedes Additiv aufgeführt. Der Gehalt wurde aus dem Verhältnis der Intensitätswerte der einzelnen Substanzen berechnet und auf die Anzahl der Protonen des jeweiligen Signals normiert.



Tabelle 6: Mit  $^1\text{H}$ -NMR bestimmter Additivgehalt in PP- $R_\beta$

| Substanz      | $\delta$ [ppm] | Protonen | Anzahl der Protonen | Intensität | normiert        | Gew.-%          |
|---------------|----------------|----------|---------------------|------------|-----------------|-----------------|
| PP- $R_\beta$ | 0,8 – 2,1      | -        | 6                   | 30000      | 5000            | 99,31           |
| NU-100        | 8,19           | 1        | 2                   | 1,14       | $0,61 \pm 0,04$ | $0,11 \pm 0,01$ |
|               | 7,81           | 2        | 2                   | 1,19       |                 |                 |
|               | 2,03           | 3        | 4                   | 2,62       |                 |                 |
| Irganox 1010  | 6,89           | 1        | 8                   | 4,07       | $0,49 \pm 0,03$ | $0,27 \pm 0,02$ |
|               | 4,88           | 2        | 4                   | 2,06       |                 |                 |
|               | 4,05           | 3        | 8                   | 3,54       |                 |                 |
|               | 2,81           | 4        | 8                   | 3,88       |                 |                 |
| Irganox 1330  | 6,82           | 1        | 6                   | 3,16       | $0,53 \pm 0,02$ | $0,19 \pm 0,01$ |
|               | 4,77           | 2        | 3                   | 1,66       |                 |                 |
|               | 2,23           | 3        | 9                   | 4,58       |                 |                 |
| Irgafos 168   | 7,33           | 1        | 3                   | 1,04       | $0,35 \pm 0,01$ | $0,11 \pm 0,01$ |
|               | 7,21           | 2        | 3                   | 1,03       |                 |                 |
|               | 7,03           | 3        | 3                   | 1,09       |                 |                 |

#### 3.4.2.4 Methodenvergleich

Die verwendeten Methoden weisen deutliche Unterschiede bezüglich der Verwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung von Additiven auf. Mit OIT-Messungen lässt sich der Stabilisierungszustand des Rohres überprüfen, allerdings ist eine detaillierte Quantifizierung einzelner Additive nicht möglich. Dies jedoch ermöglicht die  $^1\text{H-NMR}$ , welche wiederum Abbauprodukte der Additive nicht erfasst. HPLC ermöglicht eine Quantifizierung der Additive sowie deren Abbauprodukte, sofern Referenzsubstanzen oder informationsreiche Detektoren wie Massenspektrometer vorhanden sind. Vor der quantitativen Analyse mit HPLC muss jedoch zuerst ein Extraktionsschritt erfolgen, um die zu analysierenden Komponenten zuverlässig und quantitativ von der Kunststoffmatrix abzutrennen. Letzterer führt häufig zu unterschiedlichen Ergebnissen [51].

Der größte Nachteil aller genannten Methoden ist die nicht gegebene örtliche Auflösung. Eine quasi-örtliche Auflösung kann zwar durch mechanische Abtragung einzelner Schichten der Polymerprobe erreicht werden, jedoch sind die erzielbare Ortsauflösung und Reproduzierbarkeit dieses Ansatzes ungenügend.  $\mu\text{FTIR}$  überzeugt durch eine hohe örtliche Auflösung und die Möglichkeit zerstörungsfrei messen zu können. Eine Limitierung der Methode ist dagegen die Kalibration. Dafür bedarf es sehr homogener Standards. Darüber hinaus müssen spezifische Banden im IR-Spektrum vorhanden sein. Gerade dieser Punkt ist während der Alterung von Polymerproben nicht immer gewährleistet.

Ein Vergleich der im Ausgangszustand von PP-R<sub>p</sub> ermittelten Additivgehalte ist in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Übersicht der ermittelten Additivgehalte mit  $\mu\text{FTIR}$  und Referenzmethoden

| Additiv      | $\mu\text{FTIR}$<br>[Gew.-% ] | $^1\text{H-NMR}$<br>[Gew.-% ] | HPLC<br>[Gew.-% ]          | Soll <sup>3)</sup><br>[Gew.-% ] |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| NU-100       | 0,11 ± 0,01                   | 0,11 ± 0,01                   | -                          | 0,10                            |
| Irganox 1010 | 0,27 ± 0,01                   | 0,27 ± 0,02                   | <sup>1)</sup> 0,29 ± 0,02  | 0,30                            |
| Irganox 1330 | -                             | 0,19 ± 0,01                   | 0,21 ± 0,01                | 0,20                            |
| Irgafos 168  | -                             | 0,11 ± 0,01                   | <sup>2)</sup> 0,17 ± 0,005 | 0,15                            |

<sup>1)</sup>  $\Sigma$  Irganox 1010 und Triester

<sup>2)</sup>  $\Sigma$  Phosphit und Phosphat

<sup>3)</sup> Herstellerangaben

---

Irganox 1010 konnte mit  $^1\text{H-NMR}$ , HPLC und  $\mu\text{FTIR}$  quantifiziert werden. Der Gehalt an NU-100 konnte mit  $^1\text{H-NMR}$  und  $\mu\text{FTIR}$  ermittelt werden. Die Stabilisatoren Irganox 1330 und Irgafos 168 wurden mit  $^1\text{H-NMR}$  und HPLC bestimmt. Insgesamt korrelieren die ermittelten Additivgehalte der jeweiligen Methoden und weichen nur geringfügig von der Herstellerangabe ab.

### 3.4.3 Fazit

Die ungealterten Rohre wurden hinsichtlich ihrer Stabilisierung und Morphologie einer eingehenden Charakterisierung unterzogen. Dabei stimmten die Ergebnisse von DSC,  $\mu\text{FTIR}$  und PLM überein. Anhand von Mikrotomschnitten wurden mittels DSC die Polymorphenverteilung und der Kristallinitätsgrad über der Rohrwand ermittelt. Entscheidend für die polymorphe Struktur sind dabei die Abkühlbedingungen. So führt bei PP- $R_\beta$  eine schnelle Abkühlung an der Außenseite zu  $\alpha$ -Kristalliten, wohingegen in Bereichen mit langsamerer Abkühlung vermehrt  $\beta$ -Kristallite entstehen. Erwartungsgemäß wurden bei PP- $R_0$  keine  $\beta$ -Kristallite detektiert.  $\mu\text{FTIR}$ -Untersuchungen lieferten Kristallinitätsverläufe über der Rohrwand mit hoher örtlicher Auflösung. In Übereinstimmung mit den DSC-Messungen wurde an der äußeren Wandungs-oberfläche die geringste Kristallinität festgestellt, welche zur Rohrwandmitte zunimmt und bis zur Wandungsinnenoberfläche konstant verläuft. Die PLM-Aufnahmen lieferten zusätzliche Aussagen zur Sphärolithstruktur, die bei PP- $R_0$  deutlich gröber ausfällt als bei PP- $R_\beta$ . Der Gehalt von Irganox 1010 und NU-100 wurde ebenfalls orts aufgelöst bestimmt. Beide Additive zeigten eine homogene Verteilung über die Rohrwand. Der mittlere Additivgehalt wurde zusätzlich mit HPLC und  $^1\text{H-NMR}$  als Referenzmethoden quantifiziert. Dabei ergaben sich vergleichbare Ergebnisse aller Untersuchungsmethoden.  $\mu\text{FTIR}$  ermöglichte es erstmals die Orientierung der Polymerketten und von NU-100 zu bestimmen.

Als Ausgangsbasis für die Untersuchung des Alterungseinflusses standen somit umfassend charakterisierte Rohre zur Verfügung, die sich hinsichtlich ihrer Morphologie deutlich unterscheiden.

### 3.5 Charakterisierung von Rohren aus un- und $\beta$ -nukleiertem PP-R während der Alterung im Zeitstand-Innendruckversuch

Die Alterung von Rohrabschnitten im Zeitstand-Innendruckversuch (ZIV) ist ein etabliertes Verfahren zur Charakterisierung und Abschätzung des langfristigen Versagenverhaltens von Rohren. Für Rohre aus PP ist der ZIV in DIN EN ISO 8078 genormt. Bei der Prüfung werden Rohrabschnitte mit unterschiedlichen Innendrücken und Temperaturen beaufschlagt. Als Prüfmedium im Inneren der Rohrprobekörper wird Wasser verwendet. Außen kommt, abhängig von der Prüftemperatur, bis 95 °C Wasser und bei höheren Temperaturen Luft zum Einsatz.

#### 3.5.1 Stabilisierung und Additivbestimmung

An im ZIV gealterten und nach definierten Zeiten ohne Bruch entnommenen Rohrproben wurde die OIT zur Charakterisierung der (Rest-)Stabilisierung ermittelt. In Abbildung 75 ist das Verhalten für PP-R<sub>0</sub> und PP-R <sub>$\beta$</sub>  während der Alterung im ZIV bei 70 °C wiedergegeben. Aufgetragen sind dazu die OIT-Werte über der Rohrwand für verschiedene Alterungsstufen.

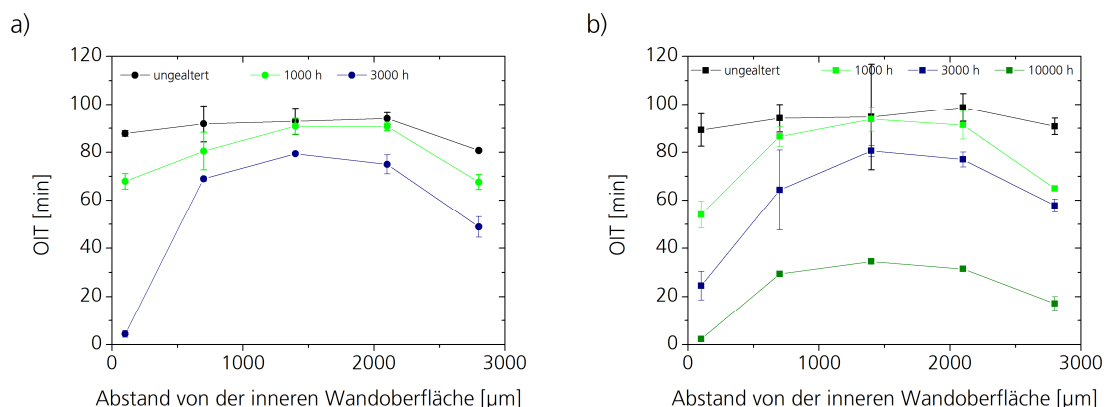


Abbildung 75: Verläufe der OIT über die Rohrwand im ZIV bei 70 °C von a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R <sub>$\beta$</sub>

Im Vergleich zu dem fast konstanten Verlauf über der gesamten Rohrwand im Ausgangszustand mit minimal niedrigeren Werten direkt an der Rohrrinnen- und Rohraußenseite bilden sich während der Alterung üblicherweise parabelförmige Profile der OIT-Werte über der Rohrwand aus.

In Abbildung 76 sind die OIT-Werte für die Alterung im ZIV bei 110 °C dargestellt.

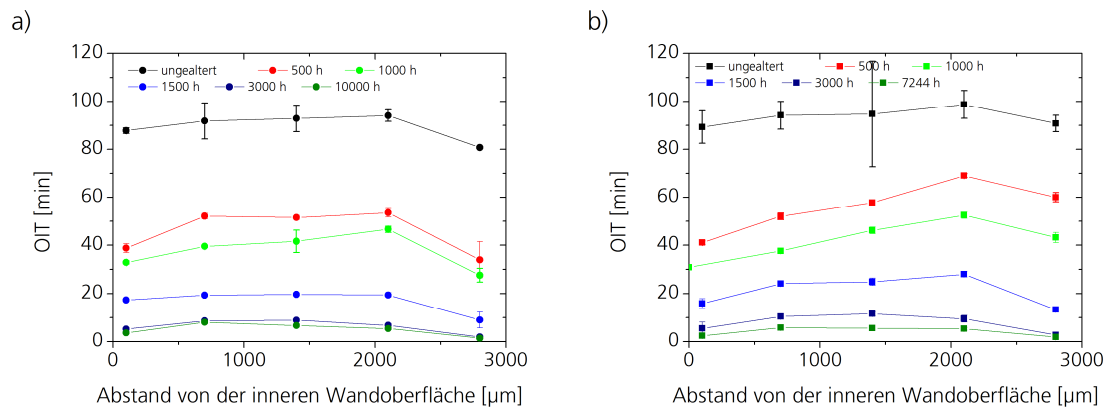


Abbildung 76: Verläufe der OIT über die Rohrwand im ZIV bei 110 °C von a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R<sub>β</sub>.

Je höher die Temperatur bei der Alterung im ZIV ist, desto schneller nimmt die Reststabilisierung ab. Neben der Temperatur haben jedoch auch die Randbedingungen der Prüfung einen nicht unerheblichen Einfluss. Während bei 70 °C innen und außen Wasser als Medium dient, wird bei 110 °C außen mit Luft geprüft. In der Folge ergeben sich unterschiedliche Profilformen, basierend auf den sich einstellenden Diffusionsvorgängen und den Übergängen in die Phase des Innen- bzw. Außenmediums.

Im Folgenden wird das Diffusionsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> erläutert. In Abbildung 77 ist der zeit- und über der Rohrwand orts aufgelöste relative Gehalt von Irganox 1010 bei 70 °C veranschaulicht.

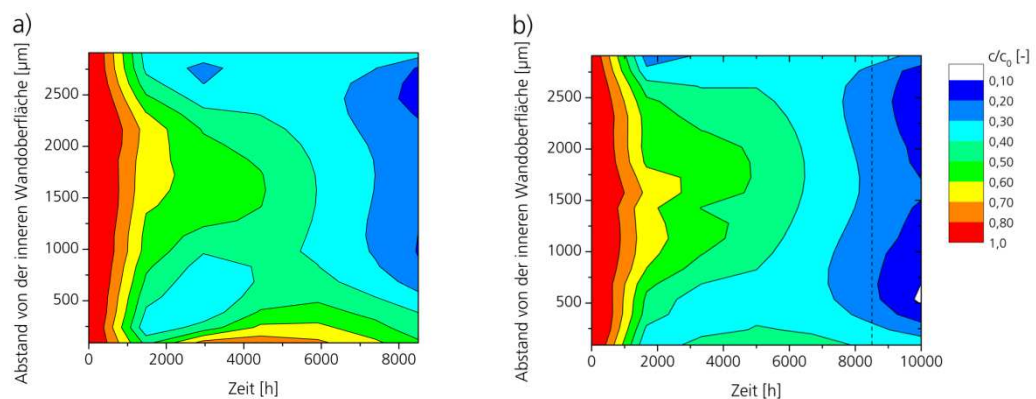


Abbildung 77: Konturplot des relativen Irganox 1010 Gehalts ( $c/c_0$ ) über die Rohrwand für den ZIV bei 70 °C von a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R<sub>β</sub>; gestrichelte Linie in b) dient zum Vergleich der Alterungszeiten

Bei einer Temperatur von 70 °C geht der Großteil an Stabilisator, unabhängig von der Nukleierung, bereits nach 1000 h verloren. Zunächst bildet sich während der Alterung bei 70 °C eine

parabelförmige Stabilisatorverteilung aus. Im Gegensatz zu PP-R<sub>β</sub> zeigt PP-R<sub>0</sub> allerdings nach etwa 3000 h eine erhöhte Intensität der Carbonylbande an der Wandungsinnenseite. Da eine erneute Abnahme der Intensität erfolgt, dürfte es sich nicht um Abbauprodukte des Polymers handeln, sondern um Abbauprodukte des Stabilisators. Auch mittels GPC konnte kein Polymerabbau festgestellt werden. Abbildung 78 zeigt die farbcodierten Konturplots aus dem ZIV bei 110 °C.

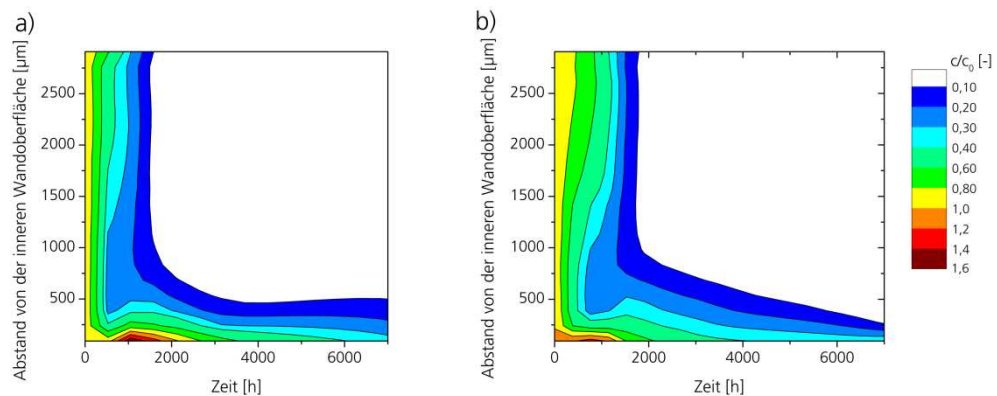


Abbildung 78: Konturplot des relativen Irganox 1010 Gehalts ( $c/c_0$ ) über die Rohrwand für den ZIV bei 110 °C von a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R<sub>β</sub>

Eine Alterung bei 110 °C weist wesentliche Unterschiede bezüglich der Medienbelastung auf. Während bei Temperaturen bis 95 °C die Rohre in Wasserbädern gealtert werden, findet die Alterung bei 110 °C in einem Ofen statt, wodurch an der Rohraußenseite eine Grenzfläche Polymer-Luft entsteht. Generell führt die höhere Temperatur zu einer beschleunigten Extraktion des Stabilisators. Allerdings findet an der Grenzfläche Polymer-Luft keine Auswaschung, sondern eine Sublimation und Verdampfung der Stabilisatoren statt. Damit ergibt sich bei 110 °C an der Rohraußenseite und in der Rohrwandmitte ein verlangsamter Verlust des Irganox 1010. Ein vollständiger Verlust ist nach etwa 2000 h erreicht. Anders als bei 70 °C ergibt sich bei allen Rohren bereits nach kürzester Zeit eine erhöhte Intensität der Carbonylbande an der Innenseite der Rohrwand. Wie zuvor beschrieben, verringert sich auch hier die Intensität mit fortschreitender Alterung.

Eine genauere Betrachtung des IR-Spektrums offenbart, dass nicht nur die Intensität der Carbonylbande bei 1747 cm<sup>-1</sup>, sondern die Absorption im gesamten Bereich zwischen 1800 und 1500 cm<sup>-1</sup> ansteigt. In Abbildung 79 ist die Bandenveränderung in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 110 °C von PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> an der Wandungsinnenseite gezeigt.

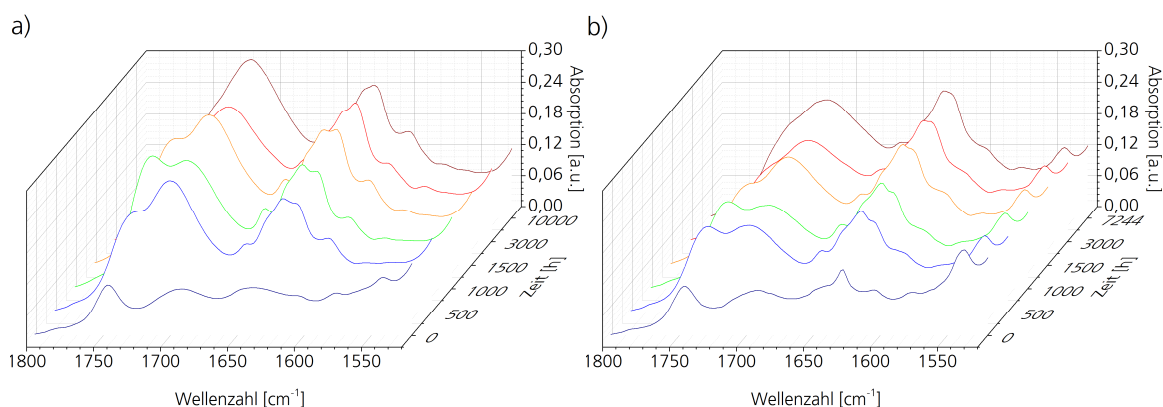


Abbildung 79: Ausschnitt des IR-Spektrums im Bereich zwischen  $1800$  und  $1525\text{ cm}^{-1}$  im ZIV bei  $110\text{ °C}$  von a)  $PP-R_0$  und b)  $PP-R_\beta$

Der Intensitätsanstieg deutet auf eine Vielzahl unterschiedlicher Abbauprodukte hin, die sowohl vom Stabilisator als auch vom Polymer stammen können. Zwar ist eine eindeutige Identifizierung der Abbauprodukte durch die signifikante Überlappung der Banden nur sehr schwer möglich, dennoch können einzelne Bandenlagen funktionellen Gruppen zugeordnet werden. Die in Abbildung 79 dargestellten IR-Spektren zeigen intensive Absorptionen in der Gegend von  $1700$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  könnte Perestern oder –säuren zugeordnet werden, die in Anwesenheit von Metallverunreinigungen leicht gebildet werden [103]. Die Bande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  stammt von  $\gamma$ -Lactonen sowie Carbonyl-, Carbonsäure- und Estergruppen, die alle Abbauprodukte der Polymerkette sind [17, 18, 104]. Die intensiven Absorptionen im Bereich von  $1650$  bis  $1580\text{ cm}^{-1}$  werden durch oxidative Bildung von Chinonen aus Irganox 1010 und 1330 verursacht [105]. Bei der Bande um  $1532\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um eine Überlagerung von Ca-Stearat und NU-100. Um die Bandenintensitäten genauer zu analysieren, sind in Abbildung 80 die orts aufgelösten IR-Spektren von  $PP-R_\beta$  im Ausgangszustand und während der Alterung im ZIV bei  $110\text{ °C}$  dargestellt.

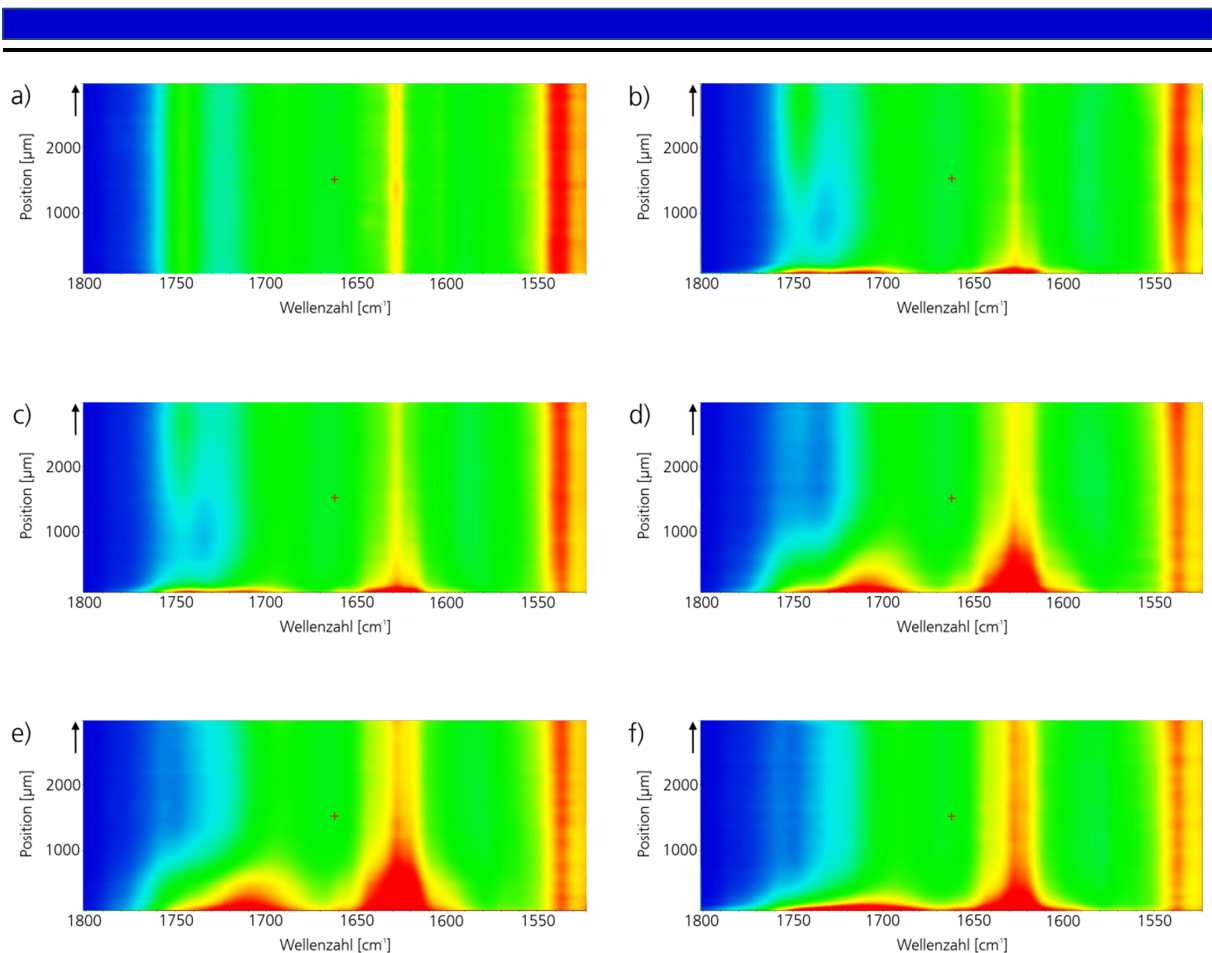


Abbildung 80: Ortsaufgelöste IR-Spektren von 1800 bis 1525  $\text{cm}^{-1}$  im ZIV bei 110 °C von PP-R $\beta$   
a) 0 h, b) 500 h, c) 1000 h, d) 1500 h, e) 3000 h und f) 7244 h; Pfeil in Richtung  
Rohraußenseite; Intensität: 0,0 (blau) – 0,2 (rot) [a.u.]

In Abbildung 80a sind keine verarbeitungsbedingten Abbauprodukte zu erkennen. Die Banden 1747, 1628 und 1532  $\text{cm}^{-1}$  zeigen eine gleichmäßige Intensität über die gesamte Rohrwand. Nach 500 h im ZIV ist unmittelbar an der Wandungsinnenseite bereits eine erhöhte Absorption von 1750 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$  und 1650 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Gleichzeitig kann bis etwa 1000  $\mu\text{m}$  von der Wandungsinnenseite ein nahezu vollständiger Verlust an Irganox 1010 (1747  $\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. In Folge der weiteren Alterung ( $\geq 1500$  h) verschwindet die Carbonylbande bei 1747  $\text{cm}^{-1}$  in der äußeren Hälfte der Rohrwand vollständig. Die Banden bei 1710  $\text{cm}^{-1}$  und im Bereich von 1650 bis 1580  $\text{cm}^{-1}$  nehmen dagegen stetig zu. Die leichte Abnahme der Bande bei 1532  $\text{cm}^{-1}$  kann durch den Verlust von Ca-Stearat erklärt werden.

Die extrahierbaren Stabilisatoren und deren Abbauprodukte wurden mechanisch aus der Rohrwand gewonnenen Proben mit Extraktion→HPLC bestimmt. In Abbildung 81 ist der Gehalt von Stabilisator und Abbauprodukten in Abhängigkeit der Alterungsdauer im Bereich der inneren 1000  $\mu\text{m}$  dargestellt.



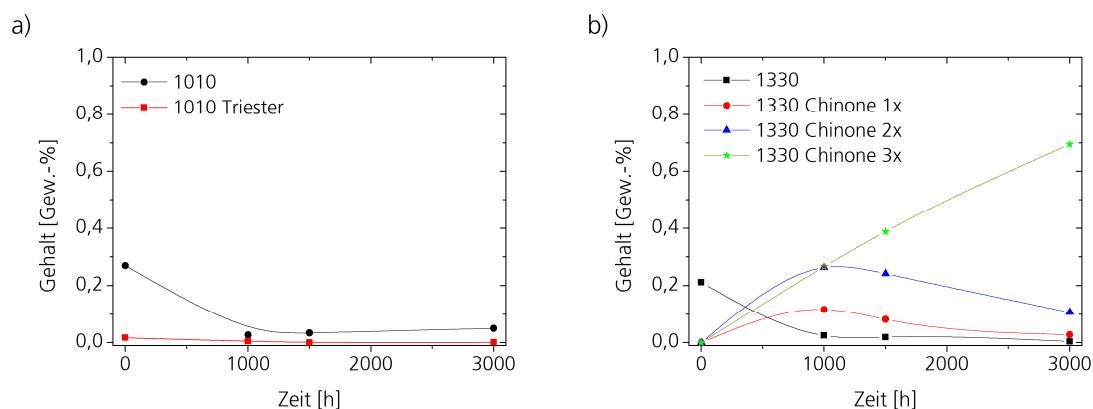


Abbildung 81: Zeitlicher Verlauf der Gehalte von Stabilisator und Abbauprodukten in der Rohrwandung im ZIV bei 110 °C von a) Irganox 1010 und b) Irganox 1330; bestimmt mittels Extraktion→HPLC

Der Großteil an Irganox 1010 und 1330 ist bereits nach 1000 h extrahiert. Darüber hinaus wird auch für den Irganox 1010 Triester lediglich eine Abnahme beobachtet. Folglich findet keine alterungsbedingte Hydrolyse des Irganox 1010 statt. Im Gegensatz zu Irganox 1010, für das keine Oxidationsprodukte detektiert wurden, bildet Irganox 1330 das Mono-, Di- und Tri-Chinon (Abbildung 82).

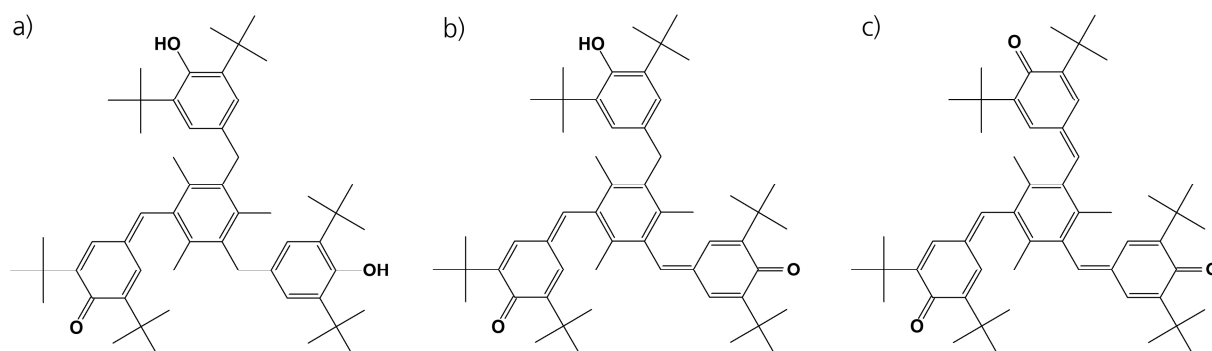


Abbildung 82: Abbauprodukte von Irganox 1330; a) Mono-, b) Di- und c) Tri-Chinon

Nach Bildung des Phenoxyradikals werden durch Abspaltung eines weiteren Wasserstoffs oder durch Disproportionierungsreaktionen Chinone gebildet. Anhand von Abbildung 82 ist erkennbar, wie mit fortschreitender Oxidation des Irganox 1330 hochkonjugierte Chinone entstehen. Das Tri-Chinon ist letztendlich vollständig konjugiert [106].

In Abbildung 83 sind Bilder der Rohre aus PP-R<sub>β</sub> mit unterschiedlichen Alterungszeiten bei 110 °C dargestellt.

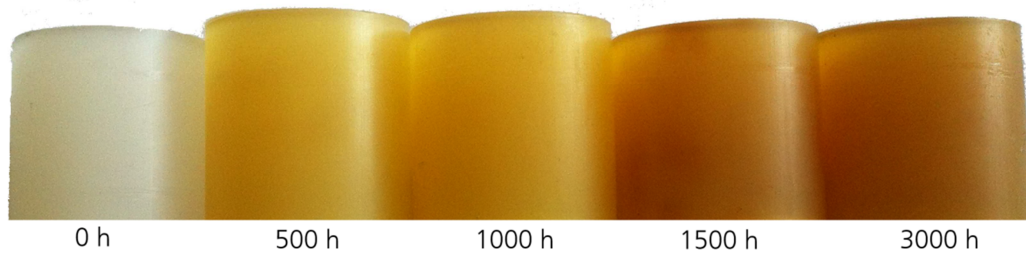


Abbildung 83: Gelbfärbung von PP-R<sub>β</sub> während der Alterung bei 110 °C im ZIV

Hoch konjugierte Verbindungen sind stark chromophor und zeigen eine Absorption im sichtbaren Licht [107]. Als Folge tritt eine Gelbfärbung der Rohre während der Alterung ein. Dies ist bereits nach 500 h zu erkennen und nimmt mit fortschreitender Alterung stetig zu.

Eine Übersicht über die mittels Extraktion→HPLC bestimmten Gehalte des sekundären AO Irgafos 168 im Bereich der inneren 1000 µm der Rohrwand gibt Abbildung 84.

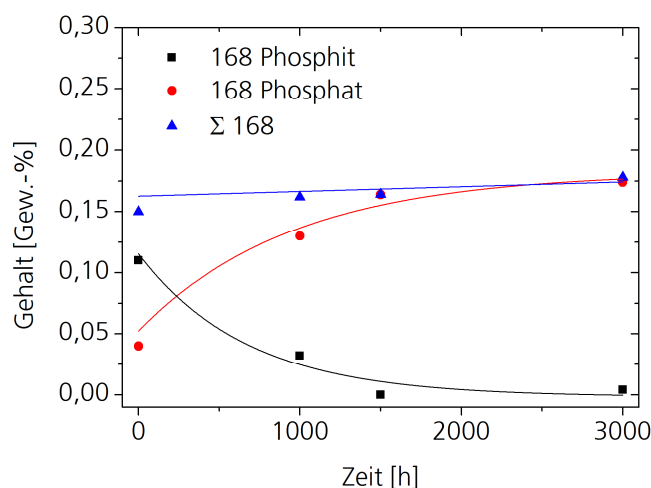


Abbildung 84: Zeitlicher Verlauf des Gehalts an Irgafos 168 als Phosphit und Phosphat von PP-R<sub>β</sub> im ZIV bei 110 °C, bestimmt mittels Extraktion→HPLC

Es findet eine kontinuierliche Oxidation von Irgafos 168 Phosphit zu Irgafos 168 Phosphat statt. Nach etwa 1500 h ist das Phosphit vollständig zu Phosphat oxidiert. Die Summe der beiden Verbindungen bleibt dabei nahezu konstant.

### 3.5.2 Morphologische Charakterisierung

Während der thermo-oxidativen Alterung von PP kommt es zu einer Kettenspaltung und damit zu einer Reduzierung der mittleren Molmasse. Folglich ist eine Analyse des Alterungsprozesses von PP-R durch eine Bestimmung der Molmasse sowie der Molmassenverteilung mittels GPC möglich [108]. Für die Bestimmung des alterungsabhängigen Kettenabbaus wurden die inneren 300  $\mu\text{m}$  analysiert, da in diesem Bereich erhöhte Absorptionen der Carbonylbanden ermittelt werden konnten (Abbildung 80). Die mittels GPC bestimmten Molmassenverteilungen von PP-R <sub>$\beta$</sub>  in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 110 °C sind in Abbildung 85 dargestellt.

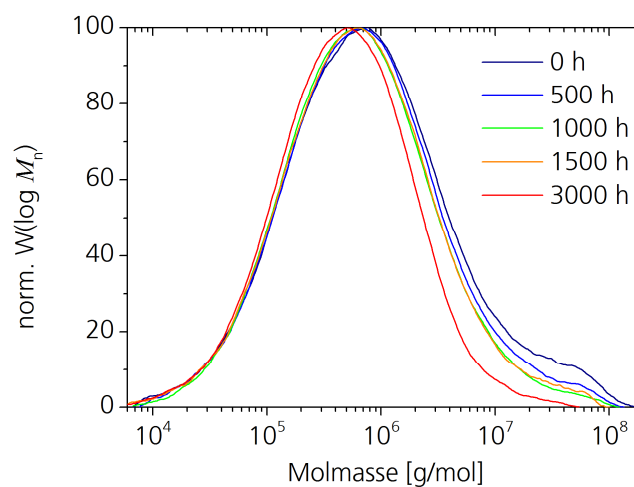


Abbildung 85: Molmassenverteilung der inneren 300  $\mu\text{m}$  im ZIV bei 110 °C von PP-R <sub>$\beta$</sub>

Im Vergleich zum Ausgangszustand findet bereits nach 500 h ein leichter Abbau der Polymerketten statt. Es kommt zu einer Verringerung der mittleren Molmasse und des Dispersitätsindex ( $DI$ ). Die zahlenmittleren Molmassen ( $\overline{M}_n$ ) sowie  $DI$  sind in Abbildung 86 wiedergegeben.

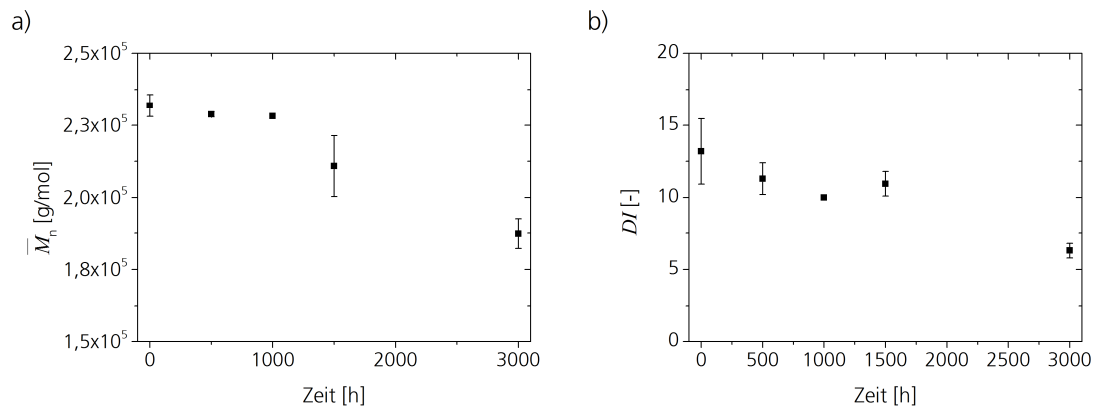


Abbildung 86: a)  $\overline{M}_n$  und b)  $DI$  im ZIV bei 110 °C von PP-R $_{\beta}$

Auffällig ist die signifikante Abnahme von  $\overline{M}_n$  nach 1500 h, die durch den Verlust an Stabilisator erklärt werden kann.

Bei i-PP findet während der Alterung im ZIV neben einer Neubildung von Kristalliten (Nachkristallisation) auch eine Umwandlung von Kristallmodifikationen (Rekristallisation) statt, was zu einer Veränderung der Kristallinität führt. Abbildung 87 zeigt die Profile für  $\chi_C^{IR}$  über die Wandung der selbst hergestellten PP-R-Rohre bei 70 °C zu unterschiedlichen Alterungszeiten.

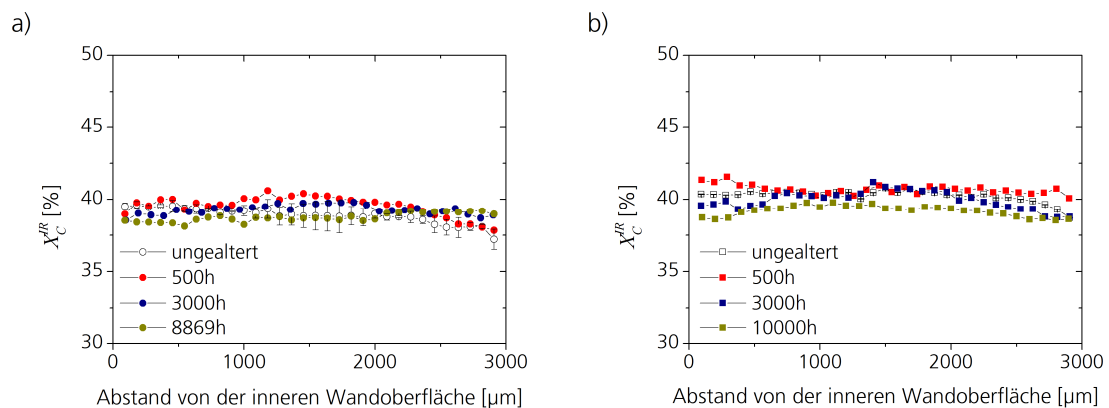


Abbildung 87:  $\chi_C^{IR}$  über der Rohrwand im ZIV bei 70 °C von a) PP-R $_0$  und b) PP-R $_{\beta}$

Die in Folge der Alterung bei 70 °C bestimmten Kristallinitätsverläufe zeigen eine breite Streuung um das Ausgangsprofil. Für PP-R $_0$  befinden sich die Werte innerhalb des Streubereichs mit Ausnahme der Rohraußenseite, wo eine leichte Zunahme von  $\chi_C^{IR}$  beobachtet wird. PP-R $_{\beta}$  zeigt zunächst eine Zunahme von  $\chi_C^{IR}$  in den Randbereichen, die mit fortschreitender Alterungszeit wieder abnimmt. Um den Temperatureinfluss auf  $\chi_C^{IR}$  der beiden Rohrtypen zu verdeutlichen, wurden die Werte von  $\chi_C^{IR}$  über die Rohrwand gemittelt und in Abbildung 88 dargestellt.

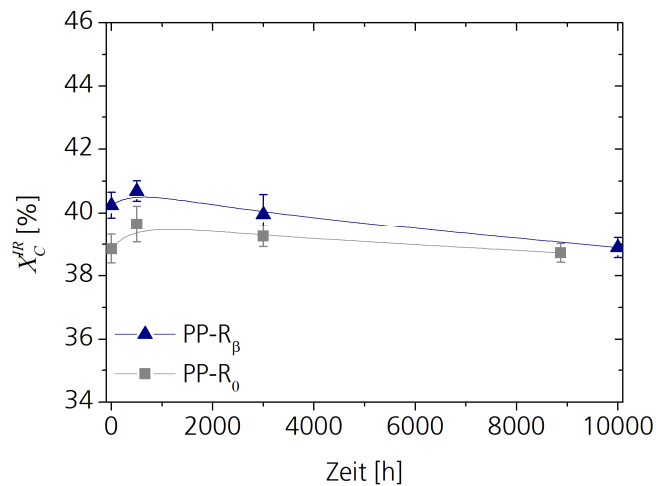


Abbildung 88: Über die Wandung gemittelte  $X_c^{IR}$  von PP-R<sub>β</sub> und PP-R<sub>0</sub> im ZIV bei 70 °C

Trägt man die Mittelwerte von  $X_c^{IR}$  gegen die Alterungsdauer auf, ergibt sich für beide Werkstoffe nach einem leichten Anstieg von  $X_c^{IR}$  mit fortschreitender Alterung eine Abnahme. Zur Bestimmung von  $X_c^{IR}$  wurde das Bandenverhältnis 841/973 verwendet. Die einzelnen Absorptionen der Banden werden allerdings durch verschiedene Schwingungen verursacht. Darüber hinaus ist auch die benötigte Sequenzlänge unterschiedlich. Für 973 cm<sup>-1</sup> werden wesentlich kürzere Sequenzen für eine spezifische Schwingung benötigt [109]. Während der Alterung bei 70 °C findet bevorzugt ein Wachstum von sehr kleinen Kristalliten statt, wodurch die Bande bei 973 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zu 841 cm<sup>-1</sup> eine stärkere Absorption aufweist.

In Abbildung 89 ist die alterungsabhängige Änderung von  $X_C^{IR}$  bei 110 °C gezeigt.

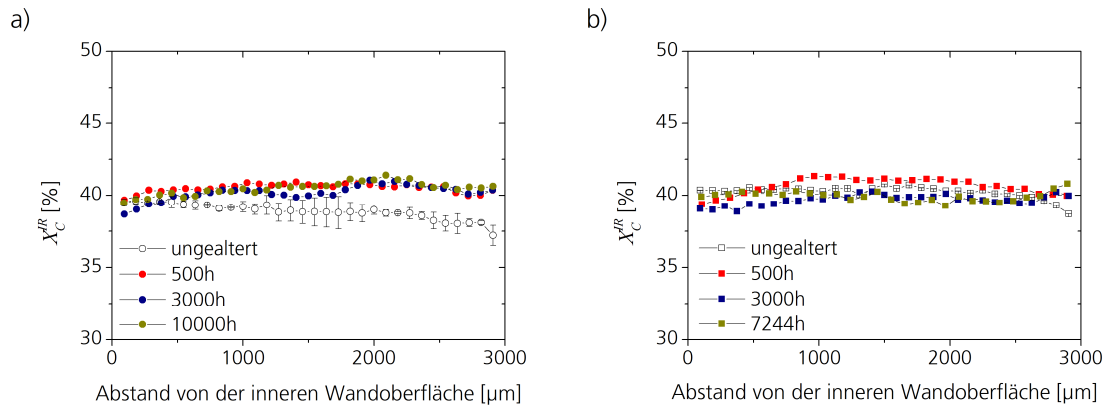


Abbildung 89:  $X_C^{IR}$  über der Rohrwand im ZIV bei 110 °C von a) PP-R<sub>0</sub> und b) PP-R<sub>β</sub>

Die erhöhte Alterungstemperatur hat einen deutlich höheren Einfluss auf  $X_C^{IR}$ . Während für PP-R<sub>0</sub> eine Zunahme über die gesamte Rohrwand beobachtet wird, streut  $X_C^{IR}$  im Fall von PP-R<sub>β</sub> um das Ausgangsprofil. Lediglich an der Außenseite ist eine, wenn auch geringe, konstante Zunahme von  $X_C^{IR}$  erkennbar. Die Mittelwerte von  $X_C^{IR}$  sind in Abbildung 90 dargestellt.

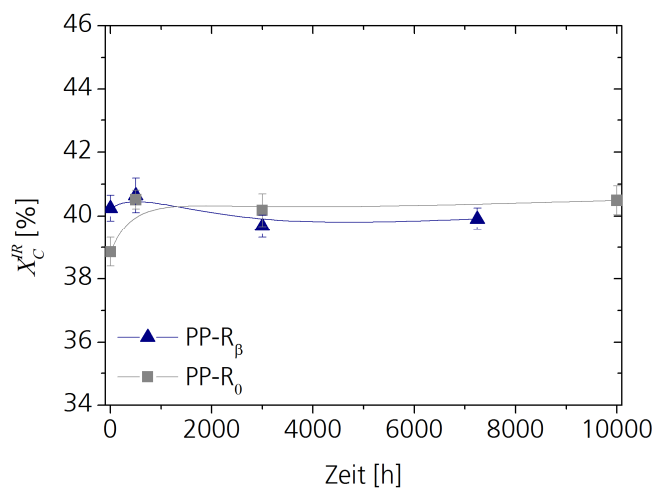


Abbildung 90: Über die Wandung gemittelte  $X_C^{IR}$  von PP-R<sub>β</sub> und PP-R<sub>0</sub> im ZIV bei 110 °C

Bei 110 °C werden keine signifikanten Änderungen von  $X_C^{IR}$  für PP-R<sub>β</sub> beobachtet. Im Fall von PP-R<sub>0</sub> bleibt  $X_C^{IR}$  nach einer Zunahme in den ersten 500 h im Laufe der Alterung konstant. Das unterschiedliche Alterungsverhalten der beiden Rohrtypen könnte auf die abweichenden  $T_m$

zurückgeführt werden.  $T_m$  von PP-R<sub>β</sub> liegt mit 128 °C etwa 20 °C über der Alterungstemperatur. Es ist bekannt, dass bei Temperaturen von 20 °C unter  $T_m$  bereits Phasenumwandlungen stattfinden, die einen starken Einfluss auf die Kristallinitätsbanden haben [110, 111].  $T_m$  von PP-R<sub>0</sub> liegt zwar nur 10 Grad höher, allerdings ist hier keine Phasenumwandlung der thermodynamisch instabilen β-Modifikation in die stabile α-Modifikation möglich. Da mit μFTIR keine Informationen über die Polymorphenverteilung ermittelt werden können wurden für PP-R<sub>β</sub> ergänzende DSC-Messungen durchgeführt, um einen möglichen alterungsbedingten β→α-Übergang zu bestimmen (Abbildung 91).

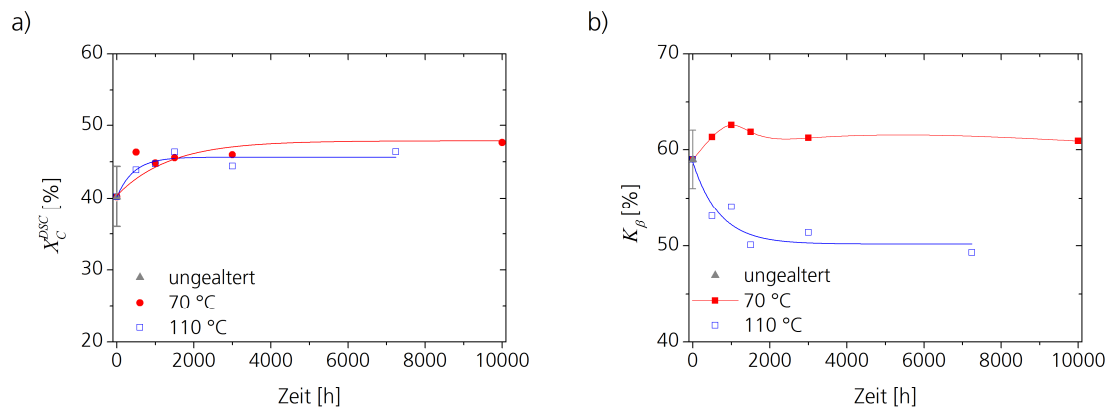


Abbildung 91: a)  $X_C^{DSC}$  und b)  $K_\beta$  von PP-R<sub>β</sub> erster Heizzyklus im ZIV

Es ergeben sich wesentliche Unterschiede in  $X_C^{DSC}$  und  $K_\beta$  zwischen den jeweiligen Alterungstemperaturen. Bei 70 °C gealterte Rohre zeigen eine gleichzeitige Zunahme von  $X_C^{DSC}$  und  $K_\beta$ . Eine Alterung bei 110 °C weist dagegen eine Zunahme von  $X_C^{DSC}$  und gleichzeitig eine Abnahme von  $K_\beta$  auf. Die Abnahme ist ein Indiz für einen alterungsbedingten β→α-Übergang.

Für ein besseres Verständnis der Kristallinitätsänderung sind in Abbildung 92 die Thermogramme des 1. Heizlaufs gezeigt. Für die DSC-Messung wurde cut<sub>||</sub> analysiert. Die Breite der Schmelzkurve ist unter anderem ein Maß für die Kristallitgrößenverteilung [52].

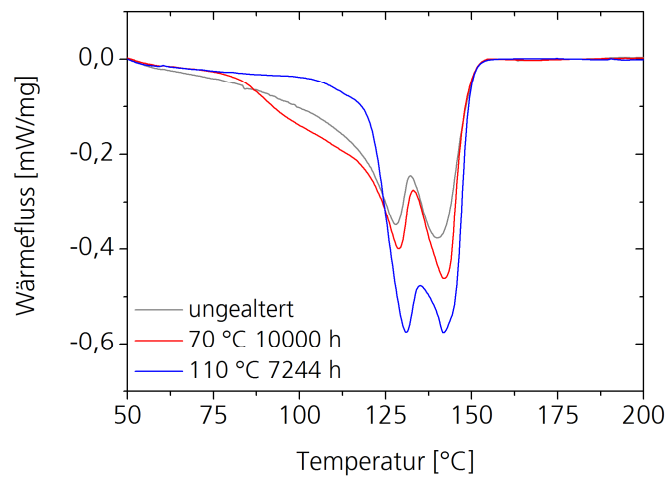


Abbildung 92: 1. DSC-Heizkurve von PP- $R_{\beta}$  cut II abhängig von Alterungsdauer und Temperatur im ZIV

Abbildung 92 verdeutlicht den Temperatureinfluss auf die Nach- bzw. Rekristallisation während der Alterung. Je höher die Temperatur ist, desto schmäler wird die Schmelzkurve bzw. desto enger wird die Kristallitgrößenverteilung. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial wird bei 70 °C Alterungstemperatur die Schmelzkurve zunächst breiter. Es bildet sich eine Schulter bei niedrigeren Temperaturen aus. Demnach findet bereits bei 70 °C eine Nachkristallisation der  $\beta$ -Modifikation statt, die eine Neubildung von kleinen Kristalliten bestätigt. Mit steigender Alterungstemperatur wird die Kristallitgrößenverteilung deutlich schmäler. Auffällig ist der unmittelbare Anstieg der Enthalpie nach Erreichen der Alterungstemperatur. Dies ist durch das Aufschmelzen kleinerer  $\beta$ -Kristallite und Rekristallisation in die  $\alpha$ -Modifikation, gekoppelt mit einer Nachkristallisation von amorphen Bereichen, zu erklären.



### 3.5.3 Spannungs- Dehnungsverhalten

Die Untersuchung des alterungsabhängigen Spannungs-Dehnungsverhaltens der Rohre erfolgte unter Verwendung von NOL-Ring-Probekörpern. Dazu wurde als Referenz zunächst das Verhalten in dem ungealterten Zustand untersucht. Alle Messungen erfolgten als Dreifachbestimmung und zeigten nur eine geringfügige Streuung. Neben der Streckgrenze wurden auch die Bruchgrenze sowie die Dehnverfestigung, der Bereich des linearen Anstiegs vor dem Bruch, quantifiziert.

In Abbildung 93 sind die aus drei Einzelversuchen gemittelten Spannungs- und Dehnungswerte der Streck- und Bruchgrenze über der Alterungsdauer aufgetragen. Gezeigt ist exemplarisch das Alterungsverhalten bei 110 °C, da die Alterungsprozesse mit zunehmender Temperatur gemäß dem Arrhenius-Prinzip schneller ablaufen.

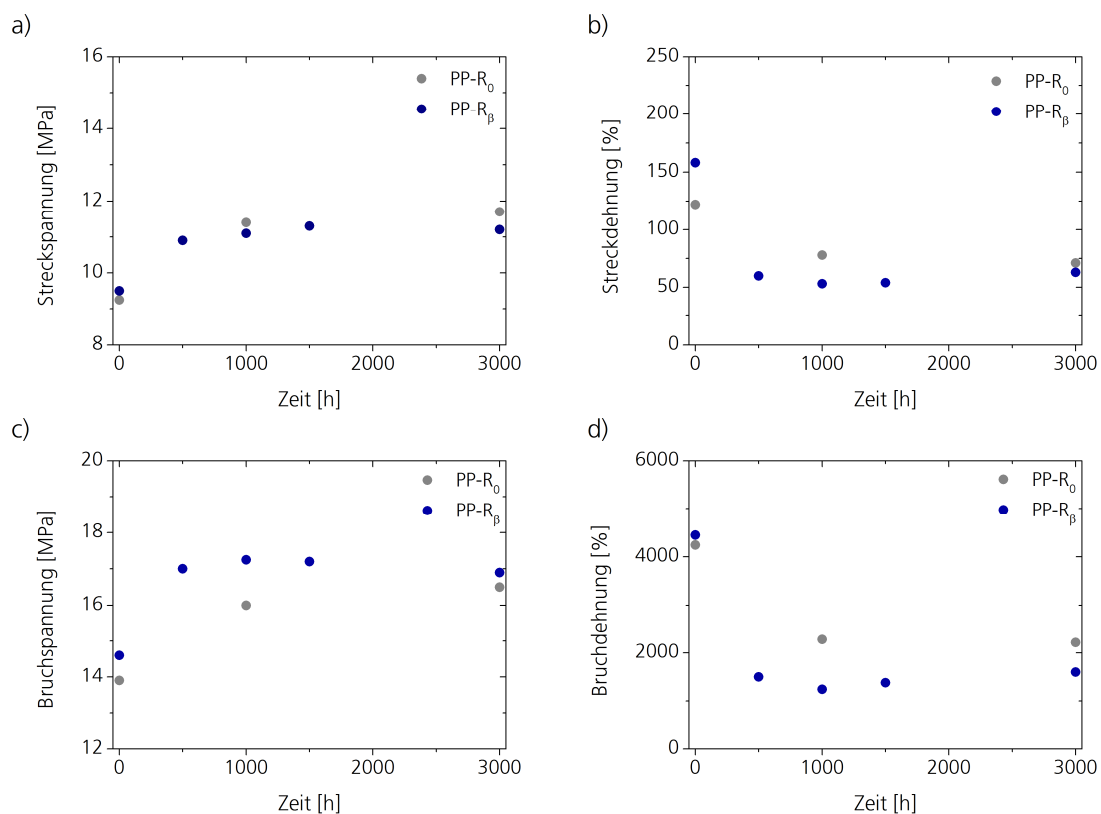


Abbildung 93: a) Streckspannung, b) Streckdehnung, c) Bruchspannung und d) Bruchdehnung der Rohre im ZIV bei 110 °C

Für beide Rohrwerkstoffe konnte eine deutliche Zunahme der Streckspannung bei kurzen Alterungszeiten (< 1000 h) festgestellt werden. Wie die Untersuchung zusätzlicher Alterungsstufen für PP-R<sub>β</sub> bei 110 °C zeigt, erfolgt diese Zunahme bereits nach 500 h. Der Anstieg, der

sich ebenfalls in der Bruchspannung wiederfindet, kann auf Tempereffekte, insbesondere auf eine Nachkristallisation, zurückgeführt werden. Im Bereich längerer Alterungszeiten verändern sich die Spannungswerte nur noch geringfügig. Dabei gehen höhere Spannungswerte stets mit einer Verringerung der dazugehörigen Dehnungswerte einher.

Als Maß für die Duktilität der Rohre wurde die Steigung im Dehnverfestigungsbereich herangezogen. Als Kennwert dient dabei der in 2.4 definierte technische Dehnverfestigungsmodul ( $G_{p,tech}$ ). Dessen zeitlicher Verlauf ist für die Alterung bei 110 °C für PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> in Abbildung 94 aufgetragen.

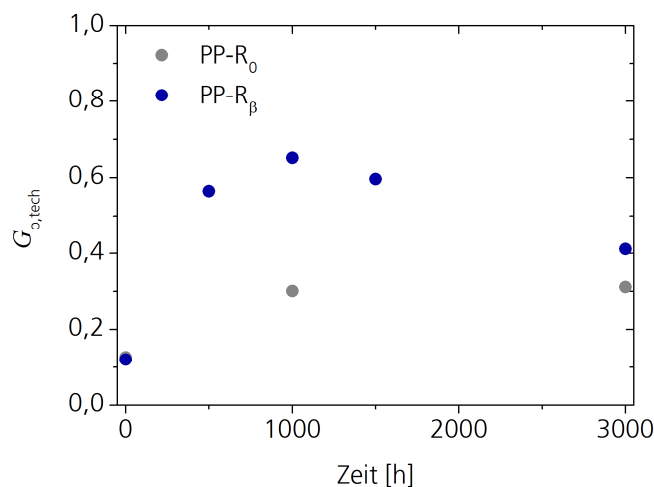


Abbildung 94: technischer Dehnverfestigungsmodul ( $G_{p,tech}$ ) abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei 110 °C

Analog zu den Ergebnissen für die Streck- und Bruchgrenze zeigt sich im Bereich kurzer Alterungszeiten ein Anstieg der Dehnverfestigungswerte, das heißt eine Erhöhung der Duktilität. Für PP-R<sub>β</sub> wurde eine Abnahme von  $G_{p,tech}$  festgestellt. Eine Abnahme bedeutet dabei eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Rohre. Diese ist auf Alterungseffekte zurückzuführen, die zu einer Versprödung des Werkstoffs führen. Die einsetzende Versprödung der Rohre ist eine direkte Folge des schnellen Stabilisierungsverlusts (3.5.1).

### 3.5.4 Fazit

Nach der umfassenden Charakterisierung der Rohre PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> wurden diese im ZIV bei 70 und 110 °C gealtert, um eine anschließende Betrachtung alterungsbedingter Eigenschaftsveränderungen zu ermöglichen. Erwartungsgemäß zeigte sich in OIT- und  $\mu$ FTIR-Unter-

---

suchungen eine Abnahme der Reststabilisierung über der Alterungszeit unter Ausbildung charakteristischer Gehaltsprofile des Stabilisators über der Rohrwand.  $\mu$ FTIR-Messungen ermöglichten dabei die orts- und zeitaufgelöste Bestimmung des Stabilisatorgehalts. Eine Abhängigkeit von der Nukleierung konnte nicht festgestellt werden. Während die mit Hilfe der  $\mu$ FTIR ermittelten Kristallinitätsprofile alterungsabhängig nur geringe Veränderungen aufwiesen, konnte in ergänzenden DSC-Messungen im ZIV bei 70 °C eine Zunahme der Kristallinität gezeigt werden. Dies ist eine Folge der Bildung neuer Kristallite in Form einer Nachkristallisation. Bei 110 °C konnte dagegen eine Abnahme des  $\beta$ -Kristallitanteils bei gleichzeitiger Kristallinitätszunahme und damit eine Rekristallisation nachgewiesen werden, was auf einen alterungsbedingten  $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergang hindeutet.

---

## 4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

---

Eine wirtschaftlich bedeutende Anwendung von i-PP ist die Produktion von Rohren und Formteilen für den Installationssektor. Das Polymer bildet während der Verarbeitung komplexe morphologische Strukturen aus. Durch den Zusatz von Additiven können die Morphologie des Polymeren und die Langzeiteigenschaften der gefertigten Produkte gezielt variiert werden.

In dieser Arbeit wurden extrudierte Rohre aus PP-H und PP-R hinsichtlich der morphologischen Parameter Kristallinitätsgrad, Polymorphismus und Orientierung orts aufgelöst charakterisiert. Darüber hinaus wurde für PP-R eine eingehende Additivbestimmung durchgeführt. Ziel war die Weiterentwicklung der  $\mu$ FTIR zur Quantifizierung von orientierten Additiven mit anisotropem Aspektverhältnis sowie des Kristallinitäts- und Orientierungsgrads der Polymerketten. Anschließend wurden diese Methoden eingesetzt, um den oxidativen Abbau des Polymers und der stabilisierenden Antioxidantien (AO) sowie begleitende morphologische Veränderungen aufzuklären.

An kommerziellen PP-H-Rohren wurde im IR-Spektrum eine polymorphenabhängige Absorption der Kristallinitätsbanden beobachtet. Empirisch konnte ein Zusammenhang zwischen dem mit DSC bestimmten Kristallinitätsgrad,  $X_C^{DSC}$ , und der spektralen Kristallinität,  $X_C^{IR}$ , ermittelt werden. Dies erfolgte durch Bildung des Quotienten aus dem Flächenverhältnis der IR-Absorptionen der Kristallinitätsbanden ( $A_{998}/A_{974}$ ) an Mikrotomschnitten orthogonal ( $\text{cut}_\perp$ ) und parallel ( $\text{cut}_\parallel$ ) zur Extrusionsrichtung:

$$X_C^{DSC} = \frac{K_\beta}{\left( \frac{K_\beta}{X_C^{DSC}} \right)} \sim \frac{\frac{A_{998}}{A_{974}}(\text{cut}_\parallel)}{\frac{A_{998}}{A_{974}}(\text{cut}_\perp)}$$

Darüber hinaus ergab sich eine Proportionalität zwischen  $A_{998}/A_{974}$  von  $\text{cut}_\perp$  und  $K_\beta / X_C^{DSC}$  sowie  $\text{cut}_\parallel$  und  $K_\beta$ . Dieser Zusammenhang wurde genutzt, um erstmals den Grad der Kristallinität  $\beta$ -nukleierter Rohre mittels  $\mu$ FTIR zu profilieren. Um aus den  $\mu$ FTIR-Messungen die Orientierung der Polymerketten zu bestimmen, wurde erstmals eine auf theoretischer Basis abgeleitete Methode eingesetzt. Die Ergebnisse zeigten, dass sich im Fall des  $\alpha$ -nukleierten Rohrs eine einheitliche Kettenorientierung in Extrusionsrichtung ausbildet. Eine  $\beta$ -Nukleierung führt dagegen zu einer Ausrichtung der Polymerketten orthogonal zur Extrusionsrichtung.

Um die Auswirkung der  $\beta$ -Nukleierung auf das Langzeitverhalten von Rohren im Detail zu untersuchen, wurden Compounds mit definierten Gehalten des  $\beta$ -Nukleators NU-100 hergestellt. Zur Stabilisierung wurden die phenolischen AO Irganox 1010 und 1330 sowie das sekundäre AO

Irgafos 168 als Verarbeitungsstabilisator eingesetzt. Es wurden Rohre mit einem für maximales  $K_\beta$  erforderlichen Gehalt von 0,1 Gew.-% NU-100 und unnukleierte Rohre mit identischer Stabilisierung verglichen.

Die Untersuchung mittels  $\mu$ FTIR zeigte für orientierte Komponenten des Compounds (NU-100 und Polymerketten) in den Rohrmustern eine richtungsabhängige Absorption der IR-Strahlung (Dichroismus). Grund dafür ist eine systembedingte Polarisierung der IR-Strahlung, die eine Bestimmung des Kristallinitätsgrads und eine Quantifizierung des NU-100 unmöglich machen. Mit Hilfe linear polarisierter IR-Strahlung und zwei zueinander orthogonalen Mikrotomschnitten konnte ein Summenparameter,  $\Sigma A_v$ , definiert werden, der proportional zur Anzahl an Dipolen in einem definierten Volumen ist.

Die Verteilung des NU-100 in der Wandung konnte anhand der IR-Banden bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  und  $973\text{ cm}^{-1}$  unter Verwendung von  $\Sigma A_{1628}/\Sigma A_{973}$  und einer an Standards erstellten Kalibrationskurve bestimmt werden.

$$\frac{\Sigma A_{1628}}{\Sigma A_{973}} = \frac{\epsilon_{973}}{\epsilon_{1628}} \cdot \text{Gehalt}_{\text{NU-100}}$$

Darüber hinaus konnte mit diesem Ansatz die Orientierung des NU-100 orts aufgelöst quantifiziert werden. Der Stabilisator Irganox 1010 lag dagegen homogen dispergiert vor und konnte mit einer entsprechenden Kalibrationskurve direkt quantifiziert werden. Die über die Rohrwandung gemittelten Gehalte von NU-100 und Irganox 1010 wurden durch Extraktion→HPLC und  $^1\text{H-NMR}$  als Referenzmethoden bestätigt.

Mit Hilfe des Summenparameters,  $\Sigma A_{\text{Kristallin}}/\Sigma A_{\text{Referenz}}$ , wurde eine neue Methode erarbeitet, die erstmals eine orientierungsunabhängige Bestimmung von  $X_C^{\text{IR}}$  ermöglicht.

$$X_C^{\text{IR}} [\%] = \frac{\epsilon_{\text{Referenz}}}{\epsilon_{\text{Kristallin}}} \cdot \frac{\Sigma A_{\text{Kristallin}}}{\Sigma A_{\text{Referenz}}} \cdot 100$$

Auf diesem Weg wurde der Einfluss von der Kettenorientierung bei der Bestimmung von  $X_C^{\text{IR}}$  eliminiert. Wie für PP-H wurde auch für PP-R eine Abhängigkeit des Flächenverhältnisses 998/973 von  $K_\beta$  festgestellt. Diese Problematik konnte im Fall von PP-R durch Verwendung des Flächenverhältnisses 841/973 überwunden werden. Ferner konnten die erhaltenen Werte von  $X_C^{\text{IR}}$  mit  $X_C^{\text{DSC}}$  korreliert werden.

Anhand von PLM-Aufnahmen und Orientierungsmessungen konnte für unnukleierte PP-R-Rohre ein erheblicher Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit auf die Sphärolith- und Kettenorientierung bestimmt werden. So wurde sowohl an der Wandungsinnen- als auch der

---

Außenseite bei erhöhter Extrusionsgeschwindigkeit eine verstärkte Orientierung der Polymerketten ermittelt. Zusätzlich wurde an der Wandungsinnenseite eine scherungsbedingte säulenartige Sphärolithstruktur beobachtet. Die nukleierten Rohre zeigten dagegen keinen messbaren Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit auf die Morphologie.

Während der Alterung im Zeitstand-Innendruckversuch (ZIV) bei 70 und 110 °C wurden Rohrproben nach definierten Zeitabständen bezüglich des thermo-oxidativen Abbaus untersucht. Bei 70 °C wurden auch nach 10000 h mittels  $\mu$ FTIR noch geringe Mengen an Irganox 1010 in der Rohrwandung detektiert und keine Abbauprodukte des Polymers festgestellt. Eine Erhöhung der Prüftemperatur auf 110 °C bewirkte neben einer beschleunigten Extraktion der Additive auch eine vermehrte Chinonbildung durch Oxidation des Irganox 1330, welche an der Wandungsinnenseite besonders stark ausgeprägt war. Dabei wurden zunächst das Mono- und Di-Chinon gebildet. Beide oxidieren mit fortschreitender Alterung vollständig zum Tri-Chinon. Eine Oxidation des Irganox 1010 konnte dagegen nicht festgestellt werden. Als unmittelbare Folge des Stabilisatorverlusts wurden für PP-R-Rohre im ZIV bei 110 °C eine Abnahme der mittleren Molmasse und eine Reduzierung des Dispersitätsindex festgestellt. Eine Abhängigkeit von der  $\beta$ -Nukleierung konnte nicht beobachtet werden.

Mittels  $\mu$ FTIR konnten nur geringe Veränderungen einer alterungsbedingten Kristallinitätsänderung beobachtet werden. Ergänzende DSC-Messungen zeigten dagegen eine Zunahme der Kristallinität, deren Ausmaß von der Prüftemperatur abhängt. Bei 110 °C wurde zusätzlich eine Abnahme des  $\beta$ -Kristallitanteils nachgewiesen, was einen alterungsbedingten  $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergang belegt.

---

## 5 Experimenteller Teil

---

### 5.1 Analytische Geräte und Untersuchungsmethoden

#### 5.1.1 Polarisationsmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Mikroskop BX50 der Fa. Olympus (Hamburg, Deutschland), ausgestattet mit uPlan-Objektiven, einem drehbaren Polarisator (U-POT), Analysator (U-AN360) und einem Kompensatorplättchen (U-TP530), verwendet. Mit Hilfe eines Rotationsmikrotoms RM2245 der Fa. Leica (Wetzlar, Deutschland) wurden 10 µm dicke Mikrotomschnitte angefertigt und mit Harz (Histokitt) auf dem Objektträger fixiert.



Abbildung 95: Polarisationsmikroskop BX 50

Mit der Software AnalySIS auto 5.1 der Fa. Olympus (Hamburg, Deutschland) wurden Grauwertbilder erstellt, aus denen ein räumliches Histogramm der Grauwertverteilung erstellt und über die Rohrwandung ausgewertet wurde.

#### 5.1.2 Infrarot-Mikroskopie

Alle Messungen wurden in Transmission durchgeführt. Zur Messung wurde ein IR-Mikroskop Continuum von Thermo Nicolet (Madison, US), ausgerüstet mit einem MCT-A-Detektor verwendet (Abbildung 96). Als Strahlungsquelle diente ein Nicolet-Nexus 670 FTIR Spektrometer. 100 Scans wurden pro Spektrum akkumuliert. Die Apertur betrug 100 x 100 µm<sup>2</sup>. Ein Mikroprobenhalter wurde zur Befestigung der Proben eingesetzt. Die Schnittdicke der Proben betrug 100 µm.



Abbildung 96: IR-Mikroskop Continuum mit Nicolet-Nexus 670 FTIR Spektrometer

Eine Fehlerquelle bei der Integration kann eine Überlagerung zweier nahe liegender Banden sein. Daher wurde nur diejenige Hälfte der Bande integriert, deren Ende die geringere Extinktion aufwies [57].

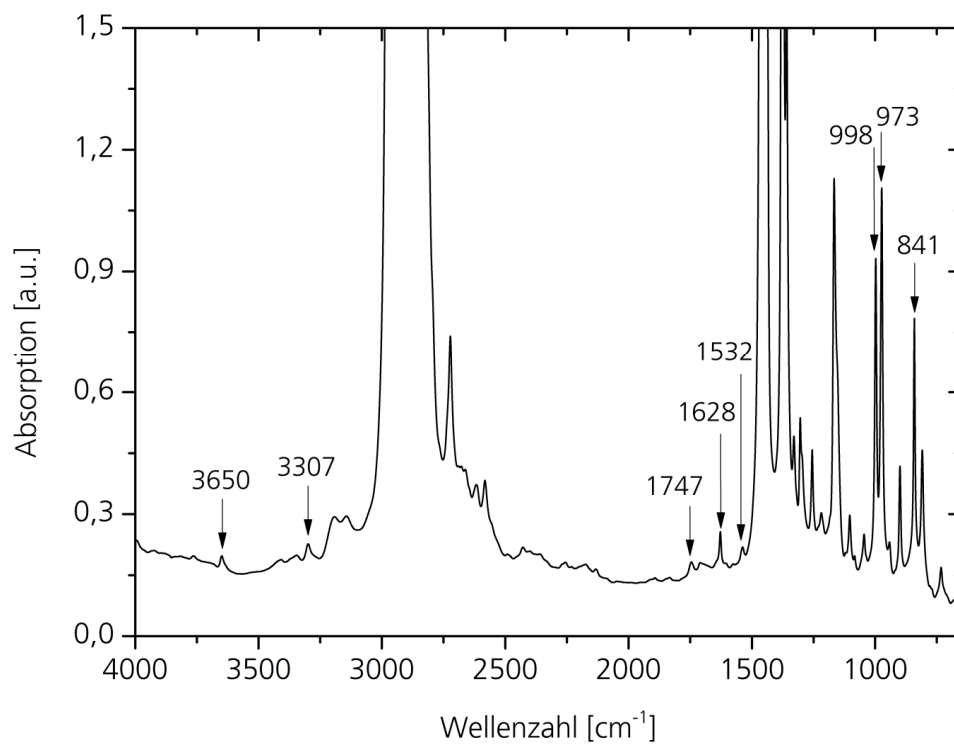


Abbildung 97: IR-Spektrum von  $\beta$ -nukleiertem PP-R



Im IR-Spektrum von PP-R (Abbildung 97) erkennt man intensive Banden der C-C Streck-schwingungen bei 998, 973 und 841  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 1747  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich eine Carbonylbande, die dem phenolischen Langzeitstabilisator Irganox 1010 zugeordnet werden kann. Diese Bande liegt je nach Polymer in einem Bereich zwischen 1740 und 1747  $\text{cm}^{-1}$ . Die Amidbande bei 1628  $\text{cm}^{-1}$  stammt von NU-100.

Tabelle 8: Ausgewählte Schwingungsbanden im IR-Spektrum

| Schwingungsmodus   | Intensität   | Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Basislinie [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|--|--------------|----------------------------|---------------------------------|
| Irganox 1010<br>(C=O) stretch.   | sehr schwach | 1747                       | 1770 – 1730                     |
| NU-100<br>(C=O) stretch.   | schwach      | 1628                       | 1640 – 1612                     |
| Kristallinität<br>CH <sub>3</sub> rock.<br>(C-C) stretch.                                  | stark        | 998                        | 1015 – 986                      |
| Referenzbande<br>CH <sub>3</sub> rock.<br>(C-C) stretch.                                   | stark        | 973                        | 986 – 955                       |
| Kristallinität<br>CH <sub>3</sub> rock.<br>(C-C) stretch.<br>(C-CH <sub>3</sub> ) stretch. | stark        | 841                        | 880 – 824                       |

#### 5.1.2.1 Kalibration von Irganox 1010

Die für Irganox 1010 spezifische Carbonylbande bei 1747  $\text{cm}^{-1}$  kann zur quantitativen Gehaltsbestimmung verwendet werden. Als Standards dienten Folien aus Compounds des PP-R mit exakt definierten Anteilen an Irganox 1010. Die Referenzbande bei 973  $\text{cm}^{-1}$  dient zur Normierung, wodurch Schwankungen der Foliendicke oder Dichteunterschiede eliminiert werden können. Die Auswertung der IR-Banden wurde nach der Methode von Geertz et al. [57] durchgeführt. Für jeden Standard wurde das arithmetische Mittel aus zehn Punkten gebildet. Anschließend wurde aus den Mittelwerten eine Kalibrationskurve erstellt (Abbildung 98).

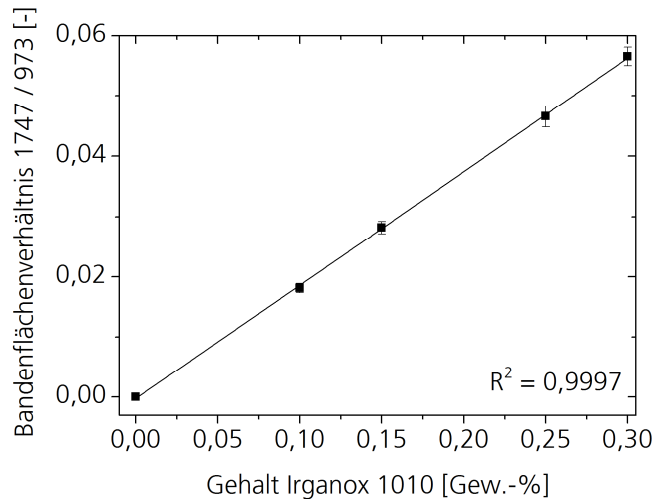


Abbildung 98: Kalibrationskurve von Irganox 1010 in PP-R

Die Kalibrationskurve kann zur Bestimmung des Gehalts an Irganox 1010 in den untersuchten Proben verwendet werden. Dabei entspricht die Steigung dem Produkt aus dem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  und der Schichtdicke  $d$ . Für  $\varepsilon \cdot d$  ergibt sich ein Wert von 0,188.

### 5.1.3 Oxidations-Induktionszeit

Die Oxidations-Induktionszeit (OIT) wurde mit einer DSC 204F1 Phoenix der Firma Netzsch (Selb, Deutschland) jeweils bei 200 °C in Doppelbestimmung durchgeführt. Zur orts aufgelösten Charakterisierung der Stabilisierung von Rohren wird aus diesen zunächst mit Hilfe eines Kernlochbohrers ein Zylinder entnommen, dessen Durchmesser (5 mm) dem des Probenriegels für die OIT-Messung entspricht. Anschließend wurden Mikrotomschnitte (200 µm) mittels Rotationsmikrotom RM2255 der Fa. Leica (Wetzlar, Deutschland) erzeugt. Dabei wurden jeweils fünf Schnitte gleichmäßig über die Rohrwand verteilt.

### 5.1.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurden 300 µm dicke Mikrotomschnitte mit einer Mettler Toledo DSC 822E analysiert. Das Instrument wurde mit hochreinen Indium- und Zinkstandards kalibriert. Alle Proben wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre zwischen 25 °C und 230 °C gemessen. Für die Bestimmung des Kristallinitätsgrads ( $X_C^{DSC}$ ) und des  $\alpha/\beta$ -Verhältnisses wurde stets der erste Heizzyklus ausgewertet. In Abbildung 99 ist beispielhaft der erste Heizzyklus dargestellt.

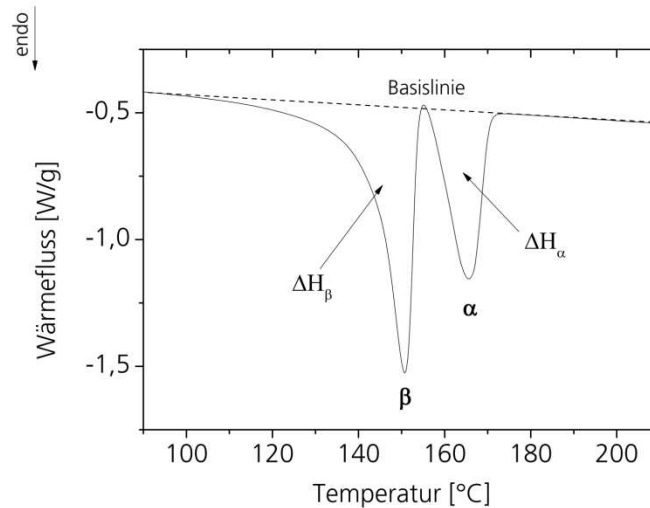


Abbildung 99: DSC-Schmelzkurve von  $\beta$ -nukleiertem *i*-PP

Zur genaueren Bestimmung wurden für die Schmelzwärmen der vollständig kristallinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation die folgenden Enthalpien  $\Delta H_{\alpha}^0 = 177 \text{ J/g}$  und  $\Delta H_{\beta}^0 = 168 \text{ J/g}$  gewählt [112].

Die Menge der  $\alpha$ - ( $K_{\alpha}$ ) und  $\beta$ -Modifikation ( $K_{\beta}$ ) wurde nach folgenden Gleichungen bestimmt:

$$K_{\alpha} = \frac{\frac{\Delta H_{\alpha}}{\Delta H_{\alpha}^0}}{\left(\frac{\Delta H_{\beta}}{\Delta H_{\beta}^0} + \frac{\Delta H_{\alpha}}{\Delta H_{\alpha}^0}\right)} \quad (26)$$

$$K_{\beta} = \frac{\frac{\Delta H_{\beta}}{\Delta H_{\beta}^0}}{\left(\frac{\Delta H_{\beta}}{\Delta H_{\beta}^0} + \frac{\Delta H_{\alpha}}{\Delta H_{\alpha}^0}\right)} \quad (27)$$

$\Delta H_{\alpha}$  und  $\Delta H_{\beta}$  sind die Schmelzenthalpien der reinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation und kann anhand der jeweiligen Fläche der Schmelzpeaks ermittelt werden (Abbildung 99).

Die Gesamtschmelzenthalpie ( $\Delta H^0$ ) wurde mit der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\Delta H^0 = K_{\alpha} \cdot \Delta H_{\alpha}^0 + K_{\beta} \cdot \Delta H_{\beta}^0 \quad (28)$$

Das Verhältnis der gemessenen Enthalpie ( $\Delta H$ ), Summe aus  $\Delta H_{\alpha}$  und  $\Delta H_{\beta}$ , und  $\Delta H^0$ , ergibt  $X_C^{DSC}$  und ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$X_C^{DSC} = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \cdot 100 \quad (29)$$

---

### 5.1.5 Größenausschlusschromatographie

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung wurde ein Hochtemperaturchromatograph PL 220 von Polymer Laboratories (Agilent Inc, Church Stretton, England) verwendet. Die Temperatur des Injektorblocks und der Säule wurde auf 140 °C eingestellt. Als stationäre Phase wurden drei Olexis-Säulen (300 x 8 mm, L x I.D. (Agilent Inc, Church Stretton, England)) eingesetzt.

Für die GPC-Messungen wurde eine Flussrate von 1 mL/min eingestellt. Das Injektionsvolumen betrug 200 µL.

Die Proben wurden 2 h in 1,2,4-Trichlorbenzol, stabilisiert mit 0,2 mg/mL Butylhydroxytoluol, bei 150 °C gelöst.

Für die Kalibrierung wurden engverteilte Polystyrol-Standards (Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland) verwendet. Zur Berechnung der mittleren Molmassen wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Datenaufnahme, die Einstellung der Parameter und die Auswertung erfolgten mit der Software „WinGPC Unity“ (Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland).

### 5.1.6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Additive wurden mittels Rückflusstechnik aus dem Polymer extrahiert. Toluol wurde als Lösungsmittel und Methanol als Co-Lösungsmittel eingesetzt. Das Extrakt wurde durch einen PTFE-Filter filtriert und direkt via HPLC-UV analysiert.

Es wurde eine HPLC-Anlage von Shimadzu LC20 benutzt. Die Anlage war mit zwei Pumpen (LC20AD), einem Autosampler (SIL-20A), einem Säulenofen (CTO-20AC) und einem Photodiodenarray-Detektor (SPD-M20A) ausgestattet. Als stationäre Phase wurde eine C<sub>18</sub>-Säule (Zorbax ODS 150 x 4,6 mm, L x I.D., 5 µm (Agilent)) verwendet. Für die quantitative Bestimmung wurde ein Interner Standard und eine Wellenlänge von 270 nm verwendet. Für alle Messungen wurde stets eine Doppelbestimmung durchgeführt.

### 5.1.7 Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Ca. 10 mg der Probe wurden in 0,7 mL Tetrachlorethan-D<sub>2</sub> bei 140 °C gelöst und homogenisiert. Die NMR-Messung selbst wurde mit einem Varian (Palo Alto, US) Mercury-VX 400 (9,4 Tesla) NMR-Spektrometer mittels eines 5 mm invers-Probenkopfs bei 90 °C ausgeführt.

Das quantitative  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment wurde bei einer Larmorfrequenz von 400,13 MHz und einem Anregungswinkel von  $90^\circ$  durchgeführt. Weitere Parameter waren folgende: Spektrale Breite: 6,4 kHz, Aufnahmezeit: 5,1 s, Relaxationsintervall: 10 s.

Die Fourier-Transformation erfolgte nach einfachem Zero-Filling der Datenpunkte und exponentieller Multiplikation mit einem lb-Faktor von 0,3 Hz. Die Phasen- und Grundlinienkorrekturen wurden manuell durchgeführt. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung erfolgte auf das Tetrachlorethan-Signal [ $\delta (^1\text{H}) = 5,91 \text{ ppm}$ ].

Für die Aufnahme der Spektren wurde die Varian-Software VNMRJ 1.1D und für die Prozessierung und Auswertung MestReNova 6.1.1 eingesetzt.

## 5.2 Material

Als Untersuchungsmaterial wurden vor allem Rohre analysiert. Darüber hinaus wurden aber auch gepresste Platten, spritzgegossene Stäbe sowie spritzgegossene Zugstäbe untersucht. Die genauen Materialkennwerte sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 9: Art und Dimension der Rohre

| Rohr                               | Mittlere Molmassen <sup>1)</sup><br>[g/mol]                            | Nukleierung | $MFI$ <sup>2)</sup><br>[g/10 min] | Wandstärke<br>[mm] | Außendurchmesser [mm] |
|------------------------------------|--|-------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|
| PP1-D63                            | $\overline{M}_w = 5,7 \cdot 10^5$<br>$\overline{M}_n = 1,6 \cdot 10^5$ | alpha       | 0,30                              | 5,8                | 63                    |
| PP2-D63                            | $\overline{M}_w = 1,1 \cdot 10^6$<br>$\overline{M}_n = 2,6 \cdot 10^5$ | beta        | 0,30                              | 5,8                | 63                    |
| PP-R <sub>0</sub>                  | $\overline{M}_w = 3,1 \cdot 10^6$<br>$\overline{M}_n = 2,3 \cdot 10^5$ | ohne        | 0,44                              | 2,9                | 32                    |
| PP-R <sub><math>\beta</math></sub> | $\overline{M}_w = 3,1 \cdot 10^6$<br>$\overline{M}_n = 2,3 \cdot 10^5$ | beta        | 0,47                              | 2,9                | 32                    |

<sup>1)</sup> kalibriert gegen Polystyrolstandards

<sup>2)</sup> 230 °C, 2,16 kg

*Tabelle 10: Art und Dimension der Platten*

| Platte              | Herstellung | Plattenlänge [mm] | Plattenhöhe [mm] |
|---------------------|-------------|-------------------|------------------|
| PP2-Com             | Pressen     | 200               | 4,0              |
| PP2-Inj             | Spritzguss  | 150               | 5,0              |
| PP-R <sub>Com</sub> | Pressen     | 200               | 4,0              |
| PP-R <sub>Inj</sub> | Spritzguss  | 120               | 4,0              |
| PP-R <sub>S</sub>   | Spritzguss  | 70                | 1,6              |

*Tabelle 11:  $M$  und  $T_m$  der verwendeten Additive für PP-R<sub>NU-100</sub>*

| Additiv      | $M$ [g/mol] | $T_m$ [°C] |
|--------------|-------------|------------|
| NU-100       | 378         | 375 – 385  |
| Irganox 1010 | 1178        | 110 – 125  |
| Irganox 1330 | 775         | 240 – 245  |
| Irgafos 168  | 647         | 184 – 186  |
| Ca-Stearat   | 607         | 147 - 149  |

## 5.3 Probenherstellung

### 5.3.1 Rohrextusion

Die Extrusion der Rohre erfolgte auf einem Einschneckenextruder (Schneckendurchmesser 45 mm) der Fa. Kraus Maffei (München, Deutschland) mit Wendelverteilerwerkzeug. Die Extrusionslinie (Abbildung 100) verfügt über eine Kontrolle des Rohrdurchmessers und der Wanddicke mittels Ultraschall.



Abbildung 100: Zur Rohrextrusion eingesetzte Extrusionslinie

Die selbst hergestellten PP-R-Rohre wurden mit zwei unterschiedlichen Extrusionsgeschwindigkeiten extrudiert. Die Rohre PP-R<sub>0</sub> und PP-R<sub>β</sub> wurden mit 40 kg/h und die Rohre PP-R<sub>0,v2</sub> und PP-R<sub>β,v2</sub> mit 80 kg/h extrudiert. Des Weiteren wurden auch kommerziell erhältliche Rohre untersucht, über die keine Herstellungsinformationen bekannt sind.

### 5.3.2 Gepresste Platten

4 mm dicke Platten wurden auf einer Plattenpresse Polystat 200T der Fa. Schwabenthan (Berlin, Deutschland) hergestellt. Als Pressparameter wurde eine Temperatur der Heizplatten von 220 °C beim Aufschmelzen gewählt. Die Abkühlung bis auf ca. 30 °C erfolgte innerhalb von 50-55 Minuten, das heißt mit einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von ca. 3,5 K/min.

### 5.3.3 Kleine Spritzgussstäbe

Kleine Spritzgussstäbe mit unterschiedlichem NU-100-Gehalt und homogener NU-100-Verteilung wurden mit einem Mikroextruder MICRO 5 der Fa. DSM (Geleen, Niederlande) bei einer Schmelzetemperatur von 190 °C hergestellt. Die Temperatur der Plattenform betrug 35 °C.

### 5.3.4 Spritzgusszugstab

Die Spritzgusszugstäbe wurden mit einer Spritzgussmaschine HM 800 der Fa. Wittmann-Battenfeld (Kottingbrunn, Österreich) angefertigt. Es wurde eine Schmelzetemperatur von 200 °C und eine Plattenformtemperatur von 30 °C eingestellt.

---

## 6 Literaturverzeichnis

---

1. Ringsdorf, H., *Hermann Staudinger und die Zukunft der Polymerforschung Jubiläumsfeiern – selbstbestimmter Anlass kultureller Frömmigkeit*, Angewandte Chemie, 2004, **116**(9), 1082-1095
2. Stamm, B., *Polypropylen*, Kunststoffe, 2008, **10**, 115-122
3. Natta, G., Pino, P., Corradini, P., Danusso, F., Mantica, E., Mazzanti, G., and Moraglio, G., *CRYSTALLINE HIGH POLYMERS OF  $\alpha$ -OLEFINS*, Journal of the American Chemical Society, 1955, **77**(6), 1708-1710
4. Kaminsky, W. and Arndt, M., *Metallocenes for polymer catalysis*, in *Polymer Synthesis/Polymer Catalysis*, 1997, Springer Berlin Heidelberg, 143-187
5. Padden, F.J. and Keith, H.D., *Spherulitic Crystallization in Polypropylene*, Journal of Applied Physics, 1959, **30**(10), 1479 - 1484
6. Keith, H.D., F. J. Padden, J., Walter, N.M., and Wyckoff, H.W., *Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene*, Journal of Applied Physics, 1959, **30**(10), 1485-1488
7. Natta, G. and Corradini, P., *Structure and properties of isotactic polypropylene*, Il Nuovo Cimento Series 10, 1960, **15**(1), 40-51
8. Jones, A.T., Aizlewood, J.M., and Beckett, D.R., *Crystalline forms of isotactic polypropylene*, Die Makromolekulare Chemie, 1964, **75**(1), 134-158
9. Elias, H.-G., *Band 1 Grundlagen: Struktur - Synthese - Eigenschaften*. 5 ed. Makromoleküle, 1990, Basel, Hüthig & Wepf
10. Grein, C., *Toughness of Neat, Rubber Modified and Filled  $\beta$ -nucleated Polypropylene: from Fundamentals to Applications Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers II*, H.-H. Kausch, Editor, 2005, Springer Berlin / Heidelberg, 43-104
11. Bolland, J.L. and Gee, G., *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins*, Transactions of the Faraday Society, 1946, **42**(0), 236-243
12. Al-Malaika, S., *Perspectives in Stabilisation of Polyolefins*, in *Long Term Properties of Polyolefins*, A.-C. Albertsson, Editor, 2004, Springer Berlin Heidelberg, 121-150
13. Al-Malaika, S., Goodwin, C., Issenhuth, S., and Burdick, D., *The antioxidant role of  $\alpha$ -tocopherol in polymers II. Melt stabilising effect in polypropylene*, Polymer Degradation and Stability, 1999, **64**(1), 145-156
14. Pauquet, J.-R., *Antioxidantien*, Kunststoffe, 1999, **7**, 80-84
15. Klemchuk, P.P. and Gande, M.E., *Stabilization mechanisms of hindered amines*, Polymer Degradation and Stability, 1988, **22**(3), 241-274
16. Bickel, A.F. and Kooyman, E.C., *426. Alkylperoxy-radicals. Part III. Kinetics of autoxidations retarded by aromatic amines*, Journal of the Chemical Society (Resumed), 1957(0), 2217-2221
17. Zweifel, H., *Stabilization of Polymeric Materials*, Vol, 1, 1998, Heidelberg, Springer-Verlag
18. Allen, N.S. and Edge, M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*, 1992, London, Elsevier Science Publishers Ltd
19. Brigati, G., Lucarini, M., Mugnaini, V., and Pedulli, G.F., *Determination of the Substituent Effect on the O-H Bond Dissociation Enthalpies of Phenolic Antioxidants by the EPR Radical Equilibration Technique*, The Journal of Organic Chemistry, 2002, **67**(14), 4828-4832
20. Shanina, E.L. and Zaikov, G.E., *Some Peculiarities of Phenolic Stabilizers' Consumption and the Role of their Transformation Products in the Oxidation Process*, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 1997, **38**(1-2), 99-128
21. Vulic, I., Vitarelli, G., and Zenner, J.M., *Structure-property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution*, Polymer Degradation and Stability, 2002, **78**(1), 27-34
22. Schwetlick, K. and Habicher, W.D., *Organophosphorus antioxidants action mechanisms and new trends*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1995, **232**(1), 239-246
23. Karger-Kocsis, J., *Structure and Morphology. Polypropylene Structure, blends and composites*, ed. J. Karger-Kocsis, Vol, 1, 1995, London, Chapman & Hall
24. Beck, H.N. and Ledbetter, H.D., *DTA study of heterogeneous nucleation of crystallization in polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 1965, **9**(6), 2131-2142



25. Tolinski, M., *Additives for Polyolefins - Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene, and TPO*, 2009, Elsevier
26. Menczel, J. and Varga, J., *Influence of nucleating agents on crystallization of polypropylene*, Journal of thermal analysis, 1983, **28**(1), 161-174
27. Marco, C., Ellis, G., Gómez, M.A., and Arribas, J.M., *Comparative study of the nucleation activity of third-generation sorbitol-based nucleating agents for isotactic polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 2002, **84**(13), 2440-2450
28. Varga, J.,  *$\beta$ -Modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application*, Journal of Macromolecular Science, Part B Physics, 2002, **41**(4-6), 1121-1171
29. Leugering, V.H.J., *Einfluß der kristallstruktur und der überstruktur auf einige eigenschaften von polypropylen*, Die Makromolekulare Chemie, 1967, **109**(1), 204-216
30. Moos, K.-H. and Tilger, B., *Nukleierung und Polymorphie in isotaktischem Polypropylen*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1981, **94**(1), 213-225
31. Fujiyama, M., *Structures and Properties of Injection Molding of  $\beta$ -Crystal Nucleator-Added Polypropylenes Part 1 Effect of  $\beta$ -Crystal Nucleator Content*, International Polymer Processing, 1995(2), 172-178
32. Varga, J., Mudra, I., and Ehrenstein, G.W., *Highly active thermally stable  $\beta$ -nucleating agents for isotactic polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 1999, **74**(10), 2357-2368
33. Shi, G.-y., Zhang, X.-d., and Qiu, Z.-x., *Crystallization kinetics of  $\beta$ -phase poly(propylene)*, Die Makromolekulare Chemie, 1992, **193**(3), 583-591
34. Kawai, T., Iijima, R., Yamamoto, Y., and Kimura, T., *Crystal orientation of  $\beta$ -phase isotactic polypropylene induced by magnetic orientation of N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide*, Polymer, 2002, **43**(26), 7301-7306
35. Nezbedova, E., Pospisil, V., Bohaty, P., and Vlach, B., *Fracture behaviour of  $\beta$ -polypropylene as a function of processing conditions*, Macromolecular Symposia, 2001, **170**(1), 349-357
36. Bohaty, P., Vlach, B., Seidler, S., Koch, T., and Nezbedova, E., *Essential work of fracture and the phase transformation in  $\beta$ -iPP*, Journal of Macromolecular Science, Part B, 2002, **41**(4-6), 657-669
37. Cho, K., Saheb, D.N., Choi, J., and Yang, H., *Real time in situ X-ray diffraction studies on the melting memory effect in the crystallization of  $\beta$ -isotactic polypropylene*, Polymer, 2002, **43**(4), 1407-1416
38. Kotek, J., Raab, M., Baldrian, J., and Grellmann, W., *The effect of specific  $\beta$ -nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 2002, **85**(6), 1174-1184
39. Marco, C., Gómez, M.A., Ellis, G., and Arribas, J.M., *Activity of a  $\beta$ -nucleating agent for isotactic polypropylene and its influence on polymorphic transitions*, Journal of Applied Polymer Science, 2002, **86**(3), 531-539
40. Zhou, J.-J., Liu, J.-G., Yan, S.-K., Dong, J.-Y., Li, L., Chan, C.-M., and Schultz, J.M., *Atomic force microscopy study of the lamellar growth of isotactic polypropylene*, Polymer, 2005, **46**(12), 4077-4087
41. Behrendt, N., Mohmeyer, N., Hillenbrand, J., Klaiber, M., Zhang, X., Sessler, G.M., Schmidt, H.-W., and Altstädt, V., *Charge storage behavior of isotropic and biaxially-oriented polypropylene films containing  $\alpha$ - and  $\beta$ -nucleating agents*, Journal of Applied Polymer Science, 2006, **99**(3), 650-658
42. Hou, W.-M., Liu, G., Zhou, J.-J., Gao, X., Li, Y., Li, L., Zheng, S., Xin, Z., and Zhao, L.-Q., *The influence of crystal structures of nucleating agents on the crystallization behaviors of isotactic polypropylene*, Colloid & Polymer Science, 2006, **285**(1), 11-17
43. Menyhárd, A., Varga, J., and Molnár, G., *Comparison of different -nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, **83**(3), 625-630
44. Varga, J. and Menyhárd, A., *Effect of Solubility and Nucleating Duality of N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide on the Supramolecular Structure of Isotactic Polypropylene*, Macromolecules, 2007, **40**(7), 2422-2431

45. Výchopňová, J., Čermák, R., Obadal, M., Raab, M., Verney, V., and Commereuc, S., *The role of specific nucleation in polypropylene photodegradation*, Polymer Degradation and Stability, 2007, **92**(10), 1763-1768
46. Chvátalová, L., Navrátilová, J., Čermák, R., Raab, M., and Obadal, M., *Joint Effects of Molecular Structure and Processing History on Specific Nucleation of Isotactic Polypropylene*, Macromolecules, 2009, **42**(19), 7413-7417
47. Yamaguchi, M., Fukui, T., Okamoto, K., Sasaki, S., Uchiyama, Y., and Ueoka, C., *Anomalous molecular orientation of isotactic polypropylene sheet containing N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide*, Polymer, 2009, **50**(6), 1497-1504
48. Uchiyama, Y., Iwasaki, S., Ueoka, C., Fukui, T., Okamoto, K., and Yamaguchi, M., *Molecular orientation and mechanical anisotropy of polypropylene sheet containing N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009, **47**(4), 424-433
49. Yamaguchi, M., Irie, Y., Phulkerd, P., Hagihara, H., Hirayama, S., and Sasaki, S., *Plywood-like structure of injection-moulded polypropylene*, Polymer, 2010, **51**(25), 5983-5989
50. Phulkerd, P., Nobukawa, S., Uchiyama, Y., and Yamaguchi, M., *Anomalous mechanical anisotropy of  $\beta$  form polypropylene sheet with N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide*, Polymer, 2011, **52**(21), 4867-4872
51. Ritter, A., Michel, E., Schmid, M., and Affolter, S., *Interlaboratory test on polymers: determination of antioxidants in polyolefins*, Polymer Testing, 2005, **24**(4), 498-506
52. Ehrenstein, G.W., Riedel, G., and Trawiel, P., *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2003, München, Carl Hanser Verlag
53. Földes, E. and Turcsanyi, B., *Transport of Small Molecules in Polyolefins .1. Diffusion of Irganox 1010 in Polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science, 1992, **46**(3), 507-515
54. Billingham, N.C., Calvert, P.D., and Manke, A.S., *Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins*, Journal of Applied Polymer Science, 1981, **26**(11), 3543-3555
55. Brüll, R., Pasch, H., Johnner, N., and Zachmann, G., *Abgebaute Polyolefine unter dem FTIR-Mikroskop*, Nachrichten aus der Chemie, 2004, **52**(9), 985-987
56. Wenzel, M., Brüll, R., Geertz, G., Engelsing, K., Wüst, J., and Bastian, M., *FTIR-Mikroskopie zur orts aufgelösten Verfolgung von Morphologie und Stabilisierung in PP-R-Rohren*, 3R international 2007, **12**, 819-823
57. Brüll, R., Geertz, G., Kothe, H., Macko, T., Rudschuck, M., Wenzel, M., Engelsing, K., Wüst, J., and Bastian, M., *Analysis of the Influence of Processing Conditions on the Supramolecular Structure and Antioxidant Distribution in PP-Pipes Using Infrared Microscopy*, Macromolecular Materials and Engineering, 2008, **293**(5), 400-408
58. Geertz, G., Brüll, R., Wieser, J., Maria, R., Wenzel, M., Engelsing, K., Wüst, J., Bastian, M., and Rudschuck, M., *Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by IR microscopy*, Polymer Degradation and Stability, 2009, **94**, 1092-1102
59. Brüll, R., Geertz, G., Maria, R., and Rode, K., *Verstehen, wie Kunststoffe altern*, Nachrichten aus der Chemie, 2010, **58**(6), 675-678
60. Brüll, R., Maria, R., and Rode, K., *Characterizing the Three-Dimensional Orientation in Polymers using FT-IR Spectroscopy with Linear Polarized Light*, Macromolecular Chemistry and Physics, 2010, **211**(20), 2233-2239
61. Maria, R., Rode, K., Brüll, R., Dorbath, F., Baudrit, B., Bastian, M., and Brendlé, E., *Monitoring the influence of different weathering conditions on polyethylene pipes by IR-microscopy*, Polymer Degradation and Stability, 2011, **96**, 1901-1910
62. Schuster, T., Rode, K., Brüll, R., Heinemann, J., and Haupt, H., *Spatially resolved monitoring of crystalline suprastructure and molecular orientation in  $\alpha$ - and  $\beta$ -nucleated polypropylene pipes using differential scanning calorimetry, infrared microscopy, and polarized light microscopy*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, **130**(6), 4182-4190
63. Strebel, J.J., Mirabella, F., Blythe, C., and Pham, T., *Injection molded automotive TPO—a multilayer composite structure of varied orientations*, Polymer Engineering & Science, 2004, **44**(8), 1588-1593
64. Wegerhoff, R., Weidlich, O., and Kässens, M., *Olympus: Basics of Light Microscopy and Imaging*, in *Imaging and Microscopy*, GIT VERLAG GmbH & Co. KG

65. Varga, J., *Supramolecular structure of isotactic polypropylene*, Journal of Material Science, 1992, **27**(10), 2557-2579
66. Taimr, L. and Pospíšil, J., *Antioxidants and stabilizers. LXV. Contribution to the investigation of sensitized photooxidation of phenolic antioxidants. Quenching of singlet oxygen with stilbenequinoid compounds*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1976, **52**(1), 31-38
67. Davidson, M.W., *The First Order (Full Wave) Retardation Plate.*, 2012, Available from: <http://olympusmicro.com/primer/techniques/polarized/firstorderplate.html>.
68. Sawyer, L.C., Grubb, D.T., and Meyers, G.F., *Polymer Microscopy*, 2008, Springer
69. Suefusa, K. and Monobe, K., *The Optical Behavior of Polyethylene Spherulites*, Memoirs Of The School Of Engineering, Okayama University, 1968, **3**(1)
70. Kissin, Y.V., *Orientation of isotactic polypropylene in crystalline and amorphous phases: IR methods*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**(10), 2085-2096
71. Fraser, R.D.B., *The Interpretation of Infrared Dichroism in Fibrous Protein Structures*, The Journal of Chemical Physics, 1953, **21**(9), 1511-1515
72. Fraser, R.D.B., *Interpretation of Infrared Dichroism in Axially Oriented Polymers*, The Journal of Chemical Physics, 1958, **28**(6), 1113-1115
73. Strobl, G., *The Physics of Polymers*. 3 ed, 2007, Berlin, Springer-Verlag
74. Schick, C., *Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers*, Analytical and bioanalytical chemistry, 2009, **395**(6), 1589-1611
75. Wei, Z., Zhang, W., Chen, G., Liang, J., Yang, S., Wang, P., and Liu, L., *Crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene nucleated with individual and compound nucleating agents*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, **102**(2), 775-783
76. M., R.-E., B., R., M., S., Louis, S., and Bruzek, C.-E., *The NOL Ring Test – An improved Tool for Characterizing the Mechanical Degradation of non-failed Polyethylene Pipe House Connections*, in *Plastic Pipes XIV2008*, Budapest (Hungary)
77. Jacoby, P., Bersted, B.H., Kissel, W.J., and Smith, C.E., *Studies on the beta-Crystalline form of Isotactic Polypropylene*, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 1986, **24**(3), 461-491
78. Varga, J., *Crystallization, melting and supramolecular structure of isotactic polypropylene*, in *Polypropylene Structure, blends and composites*, J. Karger-Kocsis, Editor, 1995, Chapman & Hall, London, 56-115
79. Luongo, J.P., *Infrared study of polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 1960, **3**(9), 302-309
80. Painter, P.C., Watzek, M., and Koenig, J.L., *Fourier transform infra-red study of polypropylene*, Polymer, 1977, **18**(11), 1169-1172
81. Tadokoro, H., Kobayashi, M., Ukita, M., Yasufuku, K., Murahashi, S., and Torii, T., *Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. V. Isotactic Polypropylene and Its Deuteroderivatives*, The Journal of Chemical Physics, 1965, **42**(4), 1432-1449
82. Stein, R.S. and Finkelstein, R.S., *Optical Properties of Polymers*, Annual Review of Physical Chemistry, 1973, **24**, 207-234
83. Quynn, R.G., Riley, J.L., Young, D.A., and Noether, H.D., *Density, crystallinity, and heptane insolubility in isotactic polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 1959, **2**(5), 166-173
84. Ellis, G., Marco, C., Gómez, M.A., Collar, E.P., and García-Martínez, J.M., *The Study of Heterogeneous Polymer Systems by Synchrotron Infrared Microscopy*, Journal of Macromolecular Science, Part B, 2005, **43**(1), 253-266
85. Karacan, I. and Benli, H., *The role of dry and wet isothermal annealing treatment on the structure and the mechanical properties of isotactic polypropylene fibers*, Journal of Applied Polymer Science, 2012, **124**(4), 3037-3050
86. Samuels, R.J., *Structured polymer properties: the identification, interpretation, and application of crystalline polymer structure*. Structured polymer properties, 1974, New York, Wiley
87. Fitchmun, D.R. and Mencik, Z., *Morphology of injection-molded polypropylene*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1973, **11**(5), 951-971

88. Mencik, Z. and Fitchmun, D.R., *Texture of injection-molded polypropylene*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1973, **11**(5), 973-989
89. Coates, J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2005, 10815–10837
90. Karger-Kocsis, J., Mouzakis, D.E., Ehrenstein, G.W., and Varga, J., *Instrumented tensile and falling weight impact response of injection-molded  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase polypropylene homopolymers with various melt flow indices*, Journal of Applied Polymer Science, 1999, **73**(7), 1205-1214
91. Trotignon, J.-P. and Verdu, J., *Skin-core structure–fatigue behavior relationships for injection-molded parts of polypropylene. I. Influence of molecular weight and injection conditions on the morphology*, Journal of Applied Polymer Science, 1987, **34**(1), 1-18
92. Wales, J.L.S., Van Leeuwen, I.J., and Van Der Vijgh, R., *Some aspects of orientation in injection molded objects*, Polymer Engineering & Science, 1972, **12**(5), 358-363
93. Jansen, K.M.B., *Calculation and control of heat transfer in injection moulding*, 1993, Delft University of Technology, Delft
94. Schmidt, P.G., *Polyethylene terephthalate structural studies*, Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1963, **1**(4), 1271-1292
95. Sibilia, J.P., *Orientation in nylon 6 films as determined by the three-dimensional polarized infrared technique*, Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1971, **9**(1), 27-42
96. Koenig, J.L., Cornell, S.W., and Witenhafer, D.E., *Infrared technique for the measurement of structural changes during the orientation process in polymers*, Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1967, **5**(2), 301-313
97. Lamberti, G. and Brucato, V., *Real-time orientation and crystallinity measurements during the isotactic polypropylene film-casting process*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, **41**(9), 998-1008
98. Ellis, G., M.A., G., and Macro, C., *Mapping the crystalline morphology of isotactic polypropylene by infrared microscopy*, Internet Journal of Vibrational Spectroscopy, 2001, **5**(4)
99. Geng, Y., Wang, G., Cong, Y., Bai, L., Li, L., and Yang, C., *Shear-Induced Nucleation and Growth of Long Helices in Supercooled Isotactic Polypropylene*, Macromolecules, 2009, **42**(13), 4751-4757
100. Schwarz, T., Steiner, G., and Koppelman, J., *Diffusion of antioxidants in sheets and plates of isotactic polypropylene measured by isothermal differential-thermal-analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1989, **35**(2), 481-496
101. Dörner, G. and Lang, R.W., *Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE–MD—II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures*, Polymer Degradation and Stability, 1998, **62**(3), 431-440
102. Malz, F. and Jancke, H., *Validation of quantitative NMR*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2005, **38**(5), 813-823
103. Sosnovsky, G. and Lawesson, S.O., *Die Perester-Reaktion*, Angewandte Chemie, 1964, **76**(5), 218-225
104. Tüdös, F. and Iring, M., *Polyolefine oxidation: Rates and products*, Acta Polymerica, 1988, **39**(1-2), 19-26
105. Allen, N.S., *Interaction of phenolic anti-oxidants with hindered piperidine compounds: A spectrophotometric study*, Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1980, **1**(4), 235-241
106. Beißmann, S., Stifting, M., Grabmayer, K., Wallner, G., Nitsche, D., and Buchberger, W., *Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropylene during accelerated aging tests by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*, Polymer Degradation and Stability, 2013, **98**(9), 1655-1661
107. Klemchuk, P.P. and Horng, P.-L., *Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins*, Polymer Degradation and Stability, 1991, **34**(1-3), 333-346
108. Iring, M., László-Hedvig, S., Kelen, T., Tüdös, F., Füzes, L., Samay, G., and Bodor, G., *Study of thermal oxidation of polyolefins. VI. Change of molecular weight distribution in*

- 
- the thermal oxidation of polyethylene and polypropylene*, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1976, **57**(1), 55-63
109. Zhu, X., Yan, D., Yao, H., and Zhu, P., *In situ FTIR spectroscopic study of the regularity bands and partial-order melts of isotactic poly(propylene)*, Macromolecular Rapid Communications, 2000, **21**(7), 354-357
110. Zhao, J., Peng, Z., Zhang, J., and Li, G., *In situ FT-IR spectroscopy study on the conformational changes of quenched isotactic polypropylene during stepwise heating*, Polymer Bulletin, 2011, **67**(8), 1649-1659
111. Hanna, L.A., Hendra, P.J., Maddams, W., Willis, H.A., Zichy, V., and Cudby, M.E.A., *Vibrational spectroscopic study of structural changes in isotactic polypropylene below the melting point*, Polymer, 1988, **29**(10), 1843-1847
112. Li, J.X., Cheung, W.L., and Jia, D., *A study on the heat of fusion of [beta]-polypropylene*, Polymer, 1999, **40**(5), 1219-1222





---

Tobias Schuster

26. März 2014

Kaiser-Wilhelm-Ring 63-65  
55118 Mainz

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Tobias Schuster



---

Tobias Schuster

26. März 2014

Kaiser-Wilhelm-Ring 63-65  
55118 Mainz

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Tobias Schuster

---

# Werdegang

## ADRESSE

Kaiser-Wilhelm-Ring 63-65  
55118 Mainz

## GEBOREN

\*08. November 1982 in Fulda

---

## AUSBILDUNG

|                   |   |
|-------------------|---|
| 07/2012 - heute   | <b>FRAUNHOFER LBF</b> , Darmstadt<br>Fortsetzung der Promotion<br>(07/2012 Integration des DKl in die Fraunhofer Gesellschaft)                                |
| 10/2010 - 07/2012 | <b>DKI Deutsches Kunststoff-Institut</b> , Darmstadt<br>Promotion   |
| 09/2009 - 08/2010 | <b>HOCHSCHULE FRESENIUS</b> , Idstein<br>Master of Science in Bio- and Pharmaceutical Analysis (M.Sc.)  |
| 02/2010 - 06/2010 | <b>MERCK LTD.</b> , Aikawa (Japan)<br>Masterarbeit: "Dye-additives for Efficiency Improvement in the Solid-State Dye-Sensitised Solar Cell"                   |
| 09/2005 - 08/2009 | <b>EUROPA FACHHOCHSCHULE FRESENIUS</b> , Idstein<br>Chemie-Ingenieurwesen (Dipl.-Ing. FH)   |
| 02/2009 - 06/2009 | <b>PSS Polymer Standards Service GmbH</b> , Mainz<br>Diplomarbeit: "Einsatz von HPLC-Trennungen zur Trennung und Charakterisierung von verzweigten Polymeren" |
| 08/2002 - 07/2004 | <b>EDUARD-STIELER-SCHULE</b> , Fulda<br>Ausbildung zum chemisch-technischen Assistenten und Erlangung der Fachhochschulreife                                  |
| 08/2000 - 06/2002 | <b>RICHARD-MÜLLER-SCHULE</b> , Fulda<br>Wirtschaftsgymnasium, schulischer Teil der Fachhochschulreife   |
| 09/1993 - 06/2000 | <b>FREIHERR-VOM-STEIN-SCHULE</b> , Fulda<br>Gymnasium   |

---

Tobias Schuster